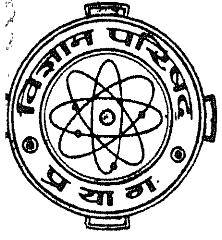


VIJNANA PARISHAD ANUSANDHAN PATRIKA

THE RESEARCH JOURNAL OF THE HINDI SCIENCE ACADEMY

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका

Vol. 32 April 1989 No. 2

विशेषांक

संकुल रसायन—विभिन्न आयाम

हिन्दी साहित्य सम्मेलन प्रयाग के तत्वावधान में आयोजित द्विदिवसीय (7-8 अप्रैल 1989) राष्ट्रीय विज्ञान शोध गोष्ठी में सम्मिलित शोध पत्र

विज्ञान परिषद्-इलाहाबाद

विषय-सूची

मुद्रक : प्रसाद मुद्रणालय, इलाहाबाद

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

ग्लाइसिलग्लाइसीन तथा कुछ अमीनो अम्लों के साथ बने कॉपर (II) के द्वि-अंगी तथा त्र्यंगी संकुलों का विलयनी अध्ययन

एम० एस० वर्मा तथा बी० एस० वर्मा
रसायन अध्ययनशाला, विक्रम विश्वविद्यालय, उज्जैन

सारांश

प्रस्तुत शोधपत्र में कॉपर (II), ग्लाइसिलग्लासीन (G G) तथा L-एस्पार्टिक अम्ल (Asp) L-एस्पारजीन (Asn), L-ग्लूटामिक अम्ल (Glu), L-ग्लूटामीन (Gln), L-ऑर्नीथीन (Orn) तथा L-लाइसीन (Lys)-अमीनो अम्लोंके द्वि-अंगी तथा त्र्यंगी संकुलों का अध्ययन विभिन्न प्रयोगात्मक दशाओं में पोलेरोग्राफी तथा इलेक्ट्रानी स्पेट्रम विधियों से किया गया। त्र्यंगी संकुलों में GG को प्राथमिक लिगैण्ड तथा अमीनो अम्ल (कोई एक) को द्वितीयक लिगैण्ड के रूप में प्रयुक्त किया गया। अधिकांशत: संकुल चतुष्कोणीय रूप से विकृत अष्टफलकीय पाये गए। Asn, Glu,, Orn तथा Lys के अंगी संकुलों के अर्ध-तरंग विभव, $E_{1/2}$ के Asp तथा Glu के संकुलों के $E_{1/2}$ से अधिक होने को अन्ता-आणविक लिगैण्ड-लिगैण्ड अन्तरक्रिया के आधार पर स्पष्ट किया गया है।

Abstract

Solution studies of binary and ternary complexes of copper (II) with glycylglycine and some amino acids. *By* V. S. Verma and M. S. Verma, School of Studies in Chemistry, Vikram University, Ujjain.

Solution studies of binary and ternary complexes of copper (II) with glycylglycine and some amino acids containing functional groups in side chain have been studied in aqueous 0.3 M sodium perchlorate medium. For ternary complexes, glycylglycine (GG) was used as a primary ligand and amino acid-L-aspartic acid (Asp), L-asparagine (Asn), L-glutamic acid (Glu), L-glutamine (Gln), L-ornithine (Orn), or L-lysine (Lys)-was used as a secondary ligand. From a suitable analysis of polarographic and electronic spectral data, the complex species formed at different pH values and their geometry have been ascertained. An attempt has been made to see the effect of temperature and depolarizer concentration. The higher $E_{1/2}$ values

of ternary complexes of Asn, Gln, Orn, and Lys than that of the ternary complexes of Asp and Glu have been explained on the basis of the intramolecular ligand-ligand interaction.

गत कुछ वर्षों में जैविकीय रूप से महत्वपूर्ण धातु आयनों के कीलेटों के विलयन रसायन[1,2] पर अत्यधिक ध्यान दिया गया है। सीगल और मैक्कार्मिक[3] का विचार था कि जैविक तरलों की ध्रुवता में परिवर्तन संरचित जल क्षेत्र बनाकर किया जा सकता है—यथा एन्जाइम के आसपास तथा उसके सक्रिय स्थल पर। अब अधिकांश वैज्ञानिक यह मानने लगे हैं कि धातु आयन धातु-एन्जाइम के सक्रिय स्थल पर बैठ जाता है और उन अमीनो अम्लों के दाता परमाणुओं से आबन्धन करता है जो एन्जाइम के प्रोटीन में उपस्थित होते हैं।

कॉपर के अंगी कीलेट[4] भी जैविक प्रक्रियाओं में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं—यथा साइटोक्रोम ऑक्सीडेस (कॉपर का एक एन्जाइम) जीवन प्रक्रियाओं में होने वाले आक्सीकरण और अवकरण में साइटोक्रोम आक्सीडेस (कापर का एक एन्जाइम) की भूमिका।

ऐसे अनेक साइटोक्रोम होते हैं जो इलेक्ट्रान पम्पों का कार्य करते हैं तथा विभिन्न संयोगों में भिन्न भिन्न विभव उत्पन्न करते हैं। इन विभिन्न संयोगों के सम्पर्क में आकर आक्सीजन अणु अन्तत: जल के अणू में बदल जाता है। इस प्रकार के आचरण का अनुकरण करने में पॉलेरोग्राफी एक सशक्त तकनीक है। अत: प्रस्तुत अध्ययन में इसी का उपयोग किया गया है।

प्रस्तुत शोधपत्र के दो उद्देश्य हैं-(1) कॉपर (II) के अमीनो अम्लों-L-एस्पार्टिक अम्ल (Asp= $COOH.CH_2.CH(NH_2).COOH$), L-एस्पारजीन (Asn=$NH_2CO.CH_2.CH(NH_2).COOH$), *L*-ग्लूटामिक अम्ल (Glu=$COOH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$), L-ग्लूटामीन (Cln=$NH_2CO.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$), L-ऑर्नीथीन (Orn=$NH_2CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$) तथा L-लाइसीन (Lys=$NH_2CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2)COOH$)-तथा एक पेप्टाइड-ग्लाइसिलग्लाइसीन (GG=$NH_2CH_2.CONH.CH_2.COOH$) के साथ बने द्विअंगी संकुलों का अन्वेषण तथा (2) GG को प्राथमिक लिगैण्ड तथा अमीनो अम्लों को द्वितीयक लिगैण्ड लेकर Cu(II) के साथ त्र्यंगी निकायों का अध्ययन।

पोलेरोग्राफी के साथ इलेक्ट्रानी स्पेक्ट्रोफोटोमिति को भी तकनीकी के रूप में प्रयुक्त किया गया है। इन अध्ययनों का उपयोग संकुलों की रससमीकरणमिति तथा त्रिविमरसायन ज्ञात करने में किया गया है।

प्रस्तुत अध्ययन के आँकड़ें यह दर्शाते हैं कि अधिकांश परिस्थितियों में Cu(II) चतुष्कोणीय रूप से विकृत अष्टफलकीय समन्वय यौगिक बनाता है।

प्रयोगात्मक

पोलेरोग्राम अभिलेखन-पोलेरोग्राफ से अभिलेखित किए गए जिसमें तीन इलेक्ट्रोड लगे थे (Systronics model 1632 तथा Recorder model 1501)। कैलोमल इलेक्ट्रोड और प्लैटिनम इलेक्ट्रोड

को क्रमशः सन्दर्भ इलेक्ट्रोड तथा प्रति इलेक्ट्रोड के रूप में प्रयुक्त किया गया । कैपिलरी ऐलीको प्राइवेट लिमिटेड से मँगाई थी जिसकी इलेक्ट्रोड विशेषताएं 0.3M $NaClO_4$ तथा 0.001% ट्रिटोन X100 के जलीय विलयन में खुले परिपथ पर निम्न थीं

$$h_{corr}=83.0 \text{ cm}, m=1.316 \text{ mg sec}^{-1}, t=3.8 \text{ sec.}$$

जहाँ h_{corr}=पारद स्तम्भ की संशोधित ऊँचाई ।

m=पारद के बहाव की दर mg sec^{-1} ।

तथा t=बिन्दु समय, sec में ।

ताप को स्थिर रखने के लिए जल तापनपात्र का प्रयोग किया गया जिसका अल्पतमांक 0.2°C था ।

सभी पी एच मापन नैना के पी एच मीटर माडल NIG 333 से किए गए । ग्लास इलेक्ट्रोड को सन्दर्भ के रूप में प्रयुक्त किया गया । बफर विलयन बफर पाउडर से बनाया गया । इसी से पी एच मीटर का अंशशोधन किया गया था ।

स्पेक्ट्रमी मापन बैकमैन मॉडल-26 स्पेक्ट्रोफोटोमापक से किया गया था ।

सामग्री

अमीनो अम्ल—Asp, Asn, Glu तथा Gln रोमाली से, Orn बी० डी० एच० से तथा Lys साराभाई रसायनों से खरीदा गया था । धातु आयन की सान्द्रता बनाए रखने के लिए एनालार ग्रेड का कॉपर क्लोराइड काम में लाया गया, जिसको आयडोमिति से हाइपो, पौटैशियम आयोडाइड तथा स्टार्च संकेतक का प्रयोग कर मानकित किया गया था। आधार विद्युत् अपघट्य सोडियम परक्लोरेट ई० मर्क से लिया गया था । उच्चिष्ठ रोधी ट्रिटॉन X100 रोम तथा हास कम्पनी का था तथा GG सिग्मा का उत्पाद था ।

परिणाम तथा विवेचना

na और $E_{1/2}$ के निर्धारण के लिए ऑल्धाम तथा पैरी[5] के समीकरण (1) का उपयोग किया गया—

$$E_{d.e}=E_{1/2}-\frac{2.303\,RT}{naF}\log\left\{\frac{x(5.5-x)}{5(1-x)}\right\} \quad (1)$$

जहाँ पर $E_{d.e.}$=इलेक्ट्रोड विभव; $E_{1/2}$=अर्ध-तरंग विभव; R=गैस स्थिरांक; T=परम ताप; n=स्थानान्तरित इलेक्ट्रानों की संख्या; a=अन्तरण गुणांक; $x=i/i_d$; i=धारा; i_d=विसरण धारा है ।

इलेक्ट्रोड प्रक्रिया की अनुत्क्रमणीयता को लघुगणक आरेख की प्रवणता की तुलना सैद्धान्तिक प्रवणता $\frac{2.303\ RT}{naF}$ से करके तय किया गया है। तरंग के विसरण नियंत्रित होने की कसौटी $i_d/h_{corr}^{1/2}$ के मान की विभिन्न पारद स्तम्भ की ऊँचाइयों पर स्थिरता को माना गया है।

द्वि-अंगी Cu(II) : *L* निकाय

Cu(II) : *L*(*L*=अमीनो अम्ल) के 1 : 1 अनुपात के लिए पी एच 4 पर एकल सुस्पष्ट विसरण नियंत्रित उत्क्रमणीय तरंग प्राप्त होती है। पी एच 4.5 पर यह दो भागों में विभक्त हो जाती है। पी एच का मान बढ़ाते रहने पर प्रथम तरंग की ऊँचाई घटती जाती है, किन्तु द्वितीय तरंग की बढ़ती जाती है। पी एच 6.5 पर विलयन गँदला होने लगता है और पी एच 7 पर अवक्षेप बैठने लगता है। इससे अधिक पी एच बढ़ाने पर प्रथम तरंग अदृश्य हो जाती है और द्वितीय तरंग की विसरण धारा, i_d, सम्पूर्ण द्वितरंग के i_d की लगभग आधी रह जाती है।

पी एच बढ़ाने पर प्रथम तरंग का अर्धतरंग विभव, $E_{1/2}$ बढ़ता है तथा द्वितीय का घटता है।

पी एच 6 पर लिगैण्ड की सान्द्रता बढ़ाने पर प्रथम तरंग की ऊँचाई घटती जाती है और द्वितीय की बढ़ती जाती है। Cu(II) : *L* का अनुपात 1 : 4 होने पर सुस्पष्ट एकल तरंग रह जाती है।

Cu(II) : *L* का अनुपात 1 : 2 कर देने से पी एच 4 पर ही दो तरंगें आने लगती हैं। इस पी एच पर लिगैण्ड की सान्द्रता बढ़ाने पर प्रथम तरंग की ऊँचाई घटती है, परन्तु द्वितीय की बढ़ती है। पी एच बढ़ाने पर भी ऐसा ही परिणाम मिलता है। पी एच बढ़ाने पर प्रथम तरंग का $E_{1/2}$ बढ़ता है (अधिक ऋणात्मक होता जाता है) तथा द्वितीय तरंग का $E_{1/2}$ घटता है, जैसी कि आशा की जाती है। पी एच 8 पर एकल सुस्पष्ट विसरण नियंत्रित अनुत्क्रमणीण तरंग प्राप्त होती है। 8 से 10 पी एच तक $E_{1/2}$ घटता है, परन्तु Orn तथा Lys में बढ़ता है (देखिए सारणी 1)। पी एच 8 पर $E_{1/2}$ vs $-\log [L]$ का अभिलेख अनुरेखीय पाया जाता है जिसकी प्रवणता 0.124 है।

इन निकायों के इलेक्ट्रानी स्पेक्ट्रम में एकल बैंड 1600 cm^{-1} ($\epsilon \sim 55$) पर पाया जाता है (देखिए सारणी 2)।

उपर्युक्त निरीक्षणों और साहित्य[6] के अवलोकन से ऐसा लगता है कि पी एच 4 पर Cu(II):*L* के 1 : 1 अनुपात के लिए प्राप्त एकल तरंग संकुल CuL के विद्युत् अपचयन का परिणाम है। पी एच 4.5 पर इसका दो तरंगों में विभक्त होना यह संकेत देता है कि विलयन में संकुल की दो किस्में विद्यमान हैं जो साम्यावस्था में होने के साथ ही विद्युतसक्रिय हैं। साहित्य[1] से यह स्पष्ट है कि 4 से अधिक पी एच पर Cu L_2 संकुल बनने लगता है। अतः यह मानना तर्कसंगत होगा कि पी एच 4.5 पर CuL तथा Cu L_2 संकुल साम्यावस्था में हैं। संभवतः प्रथम तरंग Cu *L* के अपचयन के कारण है तथा द्वितीय तरंग Cu L_2 के अपचयन के कारण पदशः अपचयन को इस आधार पर नकारा जा सकता है कि दोनों तरंगों की ऊँचाई भिन्न हैं। पी एच बढ़ाने पर तरंगों के परिवर्तन की प्रवृत्ति को यह मान

सारणी 1

Cu(II) तथा अमीनो अम्लों के 1 : 2 संकुलों के विभिन्न pH मानों पर

पोलेरोग्राफीय प्राचल

T=25°C, $[NaClO_4]$=0.3M, [Triton X—100]=0.001%, $[Cu^{2+}]=1\times10^{-3}$M

	संकुल	पी एच	$-E_{1/2}$(V vs SCE)	$n\alpha$
1.	Cu-Asp	8.00	0.253	0.462
		9.00	0.242	0.672
		9.50	0.238	0.569
		10.00	0.235	0.569
2.	Cu-Asn	8.00	0.238	0.845
		9.00	0.234	0.986
		9.50	0.222	0.870
		10.00	0.199	0.896
3.	Cu-Glu	8.00	0.250	0.643
		9.00	0.225	0.739
		9.50	0.220	0.870
		10.00	0.218	0.870
4.	Cu-Gln	8.00	0.209	0.822
		9.00	0.208	0.954
		9.50	0.200	0.924
		10.00	0.181	0.704
5.	Cu-Orn	8.00	0.224	0.704
		9.00	0.228	0.778
		9.50	0.232	0.778
		10.00	0.235	0.822
6.	Cu-Lys	8.00	0.190	0.822
		9.00	0.194	0.845
		9.50	0.198	0.924
		10.00	0.212	0.183

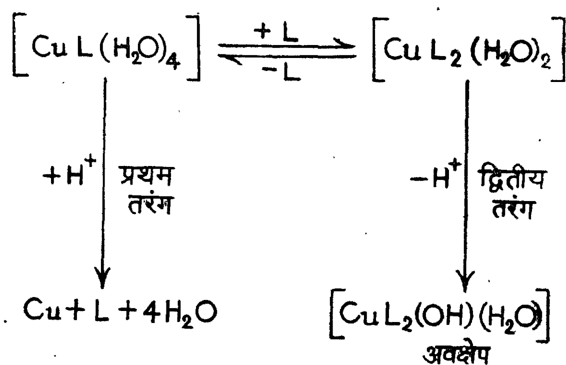
सारणी 2

Cu(II) : अमीनो अम्ल के 1 : 1 तथा 1 : 2 द्विअंगी संकुलों के
दृश्य स्पेक्ट्रमी प्राचल

	संकुल		पी एच	ν_{max}(cm^{-1})	ϵ
1.	Cu-Asp,	1 : 1	4.00	13605	26
		1 : 2	8.00	1600	46
2.	Cu-Asn,	1 : 1	4.00	अवक्षेप	—
		1 : 2	8.00	अवक्षेप	—
3.	Cu-Glu,	1 : 1	4.00	13605	26
		1 : 2	8.00	16313	50
4.	Cu-Gln,	1 : 1	4.00	13605	26
		1 : 2	8.00	16129	55
5.	Cu-Orn,	1 : 1	4.00	13793	26
		1 : 2	8.00	16260	50
6.	Cu-Lys,	1 : 1	4.00	13698	26
		1 : 2	8.00	16260	56

कर स्पष्ट किया जा सकता है कि उच्चतर पी एच पर Cu L_2 की अधिकता होती जाती है। प्रथम तरंग के लिए $E_{1/2}$ *vs* pH का अभिलेख यह प्रदर्शित करता है कि इलेक्ट्रोड प्रक्रिया में एक H^+ आयन आवेष्टित रहता है। संभवतः यह इसलिए कि इलेक्ट्रोड प्रक्रिया में जो लिगैंड मुक्त होता है, वह एक H^+ आयन से संयोग करके स्वतंत्र अमीनो अम्ल बन जाता है। किन्तु द्वितीय तरंग के लिए $E_{1/2}$ *vs* pH का अभिलेख एक H^+ आयन की मुक्ति प्रदर्शित करता है। वर्तमान परिस्थिति में इसका सटीक कारण बता पाना संभव नहीं है। फिर भी संभवतः इलेक्ट्रोड प्रक्रिया के फलस्वरूप संकुल का एक H_2O,OH^- में बदल जाता है और एक H^+ आयन मुक्त करता है (स्कीम I)।

प्रस्तावित स्कीम I की पुष्टि हेतु विभिन्न लिगैण्ड सान्द्रताओं पर भी अन्वेषण किए गए। लिगैण्ड सान्द्रता के बढ़ने के साथ प्रथम तरंग ऊँचाई का घटना तथा द्वितीय तरंग की ऊँचाई का बढ़ना यह संकेत देता है कि अधिक सान्द्रता पर CuL_2 अधिक बनता है।



स्कीम I

पी एच 8 पर 1 : 2 संकुल के लिए एकल सुस्पष्ट तरंग इस बात की द्योतक है कि सिर्फ एक किस्म का संकुल अपचयित हो रहा है। अभिलेख $E_{1/2} vs - \log [L]$ की प्रवणता 0.124 दर्शाती है कि समन्वयक संख्या 4 है। यह निश्चित रूप से सिद्ध करता है कि अपचयित होने वाला संकुल CuL_2 है। (जल के समन्वित अणुओं का कोई हिसाब नहीं रखा गया है)।

जरजैली और साथियों ने[7] अपने अध्ययनों में Asp को त्रिदंतुर बतलाया है, किन्तु वर्तमान पोलेरोग्राफीय आंकडे इसे द्विदंतुर ही सिद्ध कर पाते हैं क्योंकि $E_{1/2} vs - \log [L]$ की प्रवणता का 0.124 होना समन्वयक संख्या 4 को प्रदर्शित करता है।

संकुल 1 : 1 का इलेक्ट्रानी स्पेक्ट्रम एकल विस्तृत अवशोषण बैण्ड 13600 cm^{-1}($\epsilon \simeq 26$) पी एच 4 पर प्रदर्शित करता है। जलीय Cu(II) का अवशोषण बैण्ड 12500 cm^{-1}($\epsilon \simeq 12$) पर आता है। अत: अवशोषण बैण्ड का 12500 cm^{-1} से 13600 cm^{-1} तक खिसकना यह सिद्ध करता है कि Cu(II) की अन्तरक्रिया अमीनो अम्ल से हो रही है। साथ ही ϵ का 12 से 26 होना दर्शाता है कि संकुल अधिक विकृत हो जाता है। यह इस धारणा की भी पुष्टि करता है कि पी एच 4 पर d.m.e (dropping mercury electrode) पर अपचयित होने वाला संकुल $[CuL(H_2O)_4]$ ही है।

पी एच 6 तथा 8 पर 1 : 2 संकुल का स्पेक्ट्रम दर्शाता है कि चतुष्कोणीय रूप से विकृत अष्टफलकीय संकुल बन रहा है क्योंकि इसके लिए $\nu_{max} \simeq 16240$ cm^{-1} तथा $\epsilon \sim 55$ है। अत: यह निष्कर्ष निकला कि यह संकुल trans $[CuL_2(H_2O)_2]$ है।

द्वि-अंगी Cu(ii) : GG निकाय

इन निकायों के पोलेरोग्राफीय अभिलक्षण सारणी 3 में दिए गए हैं। दोनों निकायों 1 : 1 तथा 1 : 2 के लिए पी एच 4 पर एकल सुस्पष्ट तरंग तथा पी एच 4.5 पर दो तरंगें दिखाई पड़ती हैं।

इससे अधिक पी एच पर प्रथम तरंग की ऊँचाई घटती जाती है और द्वितीय की बढ़ती जाती हैं। 6 से आगे पी एच बढ़ने पर प्रथम तरंग नगण्य रह जाती है। स्पेक्ट्रम में सिर्फ एक बैंण्ड 16000 cm^{-1} $\epsilon\sim80$) पर दिखाई पढ़ता है।

सारणी 3

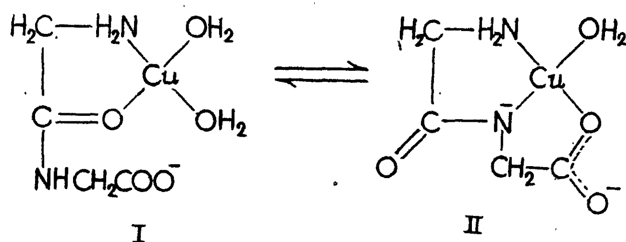
Cu(II) तथा पेप्टाइड GG के 1 : 1 तथा 1 : 2 द्विअंगी संकुलों के विभिन्न पी एच पर पोलेरोग्राफीय प्राचल

T=26°C, $[NaClO_4]$=0.3M, [Triton X−100]=0.001% $[Cu^{2+}]=1\times10^{-3}$M

	संकुल		पी एच	$E_{1/2}$(V vs SCE)	$n\alpha$
1.	Cu-GG,	1 : 1	6.00	0.320	0.528
			7.00	0.314	0.548
			8.00	0.311	0.563
			9.00	0.306	0.616
			9.50	0.315	0.623
			10.00	0.342	0.704
2.	Cu-GG,	1 : 2	6.00	0.292	0.548
			6.25	0.275	0.569
			7.00	0.289	0.569
			8.00	0.299	0.616
			9.00	0.315	0.739
			9.50	0.326	0.739
			10.00	0.342	0.778

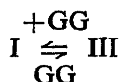
यह एक तथ्य है कि कॉपर (II)[8,9] द्वि-पेप्टाइड, GG के साथ $[CuGG]^+$, [CuGG−H], $[CuGG-2H]^-$, $[Cu(GG)_2-2H]^-$ तथा $[Cu_2(GG)_2-3H]^-$ संकुल बनाता है। ब्रुक्स और पेटिट[10] ने अपने निरीक्षणों की व्याख्या Cu(II) तथा GA (ग्लाइसिल ऐलानीन) के लिए $[Cu(GA)_2]$ के अस्तित्व की मानकर की है।

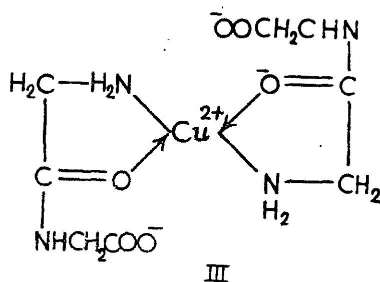
प्रस्तुत प्रसंग में पी एच 4 पर प्राप्त एकल तरंग का कारण Cu(II) : GG=1 : 1 का (संकुल I) अपचयन हो सकता है। पी एच 4.5 पर दो तरंगों का कारण संकुल I तथा II का विभिन्न विभवों पर अपचयन हो सकता है। संकुल I में GG द्विदंतुर है तथा II में त्रि-दंतुर।



पी एच 7 से 9 के मध्य $E_{1/2}$ का कम होना इस बात का संकेत हो सकता है कि इस दौरान विप्रोटानीभवन हो रहा है।

1 : 2 अनुपात के लिए दो तरंगों का उत्पन्न होना यह दर्शाता है कि I तथा III संकुल साम्यावस्था में हैं।





पी एच 6.25 पर $E_{1/2}$ का कम होना पेप्टाइड के विप्रोटानीभवन के कारण हो सकता है। साथ ही दाता परमाणु का *O* से *N* होना हो सकता है। पी एच *vs* $E_{1/2}$ के अभिलेख की प्रवणता 0.068 से प्राप्त प्रोटानों की संख्या 2 भी इसी बात का समर्थन करती है।

पी एच 8 पर लिगैण्ड की विभिन्न सान्द्रताओं पर लिये गये स्पेक्ट्रम का एकल विस्तृत बैण्ड जो 16180 cm^{-1} पर प्राप्त होता है और जिसका $\epsilon \sim 80$ है, इस बात का द्योतक है कि संकुल चतुष्-कोणीय रूप से विकृत अष्टफलकीय है। इससे यह भी पुष्ट होता है कि इस पी एच पर d. m. e. पर अपचयित होने वाला संकुल $[Cu(GG)_2-2H(H_2O)_2]$ है।

पी एच 6.25 पर बने संकुल की संरचना IV हो सकती हैं, जिसकी सूक्ष्म सममिति D_{4h} है।

$CH_2CO\bar{O}$

O=C — $\bar{N}$ — Cu^{2+} — NH_2 — CH_2

CH_2 — NH_2 — $\bar{N}$ — C=O

$\bar{O}OC-CH_2$

IV

त्र्यंगी Cu(II) - GG : L निकाय

Cu(II) : GG : L के 1 : 1 : 1 अनुपात में त्र्यंगी संकुल पी एच परास 6 से 10 तक के मध्य अन्वेषित किए गए हैं। पी एच 6 तथा 9.5 पर लिगैण्ड सान्द्रता का प्रभाव भी देखा गया है। निम्नांकित निकायों का अध्ययन किया गया—

(1) Cu—GG—Asp (2) Cu—GG—Asn (3) Cu—GG—Glu (4) Cu—GG—Gln (5) Cu—GG—Orn (6) Cu—GG—Lys

पी एच 6 पर इन निकायों के लिए तीन तरंगें प्रतीत होती हैं, किन्तु स्पष्ट रूप से कुछ नहीं कहा जा सकता। पी एच 7 पर दो तरंगें हो जाती हैं। पी एच को और अधिक बढ़ाने पर प्रथम तरंग की ऊँचाई घटती है तथा द्वितीय की बढ़ती है। $E_{1/2}$ दोनों तरंगों का बढ़ता है (देखिए सारणी 4)।

ताप बढ़ाने पर दोनों तरंगों की विसरण धारा, i_d बढ़ती है तथा $E_{1/2}$ अधिक ऋणात्मक होता जाता है (देखिए सारणी 6)।

विध्रुवक की सान्द्रता बढ़ाने पर i_d समानुपाती रूप से बढ़ती है, किन्तु $E_{1/2}$ अधिक ऋणात्मक होता जाता है।

इन निकायों के स्पेक्ट्रम में एकल बैण्ड $\sim$16000 cm^{-1} पर मिलता है जिसका ϵ लगभग 70 है (देखिए सारणी 5)।

1 : 1 : 1 संकुल के पोलेरोग्राम की आकारिकी तर्शाती है कि विलयन में संकुल की दो विद्युत सक्रिय किस्में अस्तित्व में हैं। इनके $E_{1/2}$ के आधार पर कहा जा सकता है कि ये किस्में $[CuL_2]$ तथा [Cu GG—HL] हैं।

सारणी 4

Cu : GG : अमीनो अम्ल के त्र्यंगी संकुलों के विभिन्न पी एच पर पोलेरोग्राफीय प्राचल

$[NaClO_4]=0.3M$, $[Cu^{2+}]$=[Ligand L=[Ligand B]=$1\times10^{-3}M$
[TritonX−100]=0.001%, T=25°C

	संकुल	पी एच	$-E_{1/2}$(V vs SCE)		na	
			I	II	I	II
1.	Cu-GG-Asp	8.00	0.168	0.328	0.739	0.657
		9.00	0.186	0.340	0.821	0.672
		9.50	0.200	0.352	1.056	0.629
		10.00	0.219	0.362	1.137	0.604
2.	Cu-GG-Asn	8.00	0.167	0.354	0.870	0.519
		9.00	0.179	0.359	0.986	0.569
		9.50	0.183	0.370	1.056	0.510
		10.00	0.196	0.380	1.137	0.510
3.	Cu-GG-Glu	8.00	0.165	0.334	0.657	0.616
		9.00	0.191	0.340	0.821	0.672
		9.50	0.201	0.349	0.845	0.704
		10.00	0.207	0.358	0.896	0.778
4.	Cu-GG-Gln	8.00	0.163	0.342	0.821	0.616
		9.00	0.181	0.350	1.056	0.616
		9.50	0.187	0.360	1.056	0.616
		10.00	0.190	0.370	1.056	0.739
5.	Cu-GG-Orn	8.00	0.151	0.329	1.056	0.672
		9.00	0.159	0.328	1.056	0.758
		9.50	0.190	0.356	1.056	0.778
		10.00	0.200	0.363	1.232	0.799
6.	Cu-GG-Lys	8.00	0.145	0.332	0.870	0.704
		9.00	0.163	0.340	1.056	0.721
		9.50	0.181	0.353	1.095	0.739
		10.00	0.191	0.365	1.095	0.778

सारणी 5

Cu(II) : G : अमीनो अम्ल के 1 : 1 : 1 अंगी संकुलों के दृश्य स्पेक्ट्रमी प्राचल

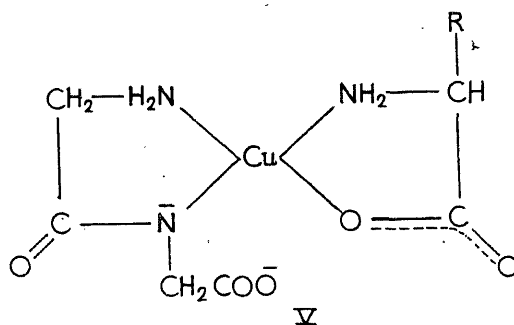
	संकुल	पी एच	ν_{max} cm^{-1}	ϵ
1.	Cu-GG-Asp	6.00	15748	56
		8.09	16000	58
		9.50	16000	66.5
2.	Cu-GG-Asn	6.00	अवक्षेप	—
		8.00	अवक्षेप	—
		9.50	अवक्षेप	—
3.	Cu-GG-Glu	6.00	15822	57
		8.00	16077	68
		9.50	16129	80
4.	Cu-GG-Gln	6.00	15822	66
		8.00	16077	66
		9.50	16129	71
5.	Cu-GG-Orn	6.00	15873	60
		8.00	16000	65
		9.50	16000	68.5
6.	Cu-GG-Lys	6,00	15873	66
		8.00	16129	68
		9.50	16260	70

1 : 1 : 10 अनुपात पर तथा पी एच 6 तथा 9.5 पर एकल तरंग का प्राप्त होना सूचित करता है कि संकुल की एक ही किस्म सक्रिय है। $E_{1/2}$ तथा आकारिकी के आधार पर इस किस्म को $[CuL_2]$ माना जा सकता है। यदि अनुपात को 1 : 10 : 1 रखा जाय तो दोनों ही तरंगें मिलती हैं। यह इसका संकेत है कि पेप्टाइट की सान्द्रता की अधिकता में भी अमीनो अम्ल महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। इससे इस बात को प्रबल समर्थन मिलता है कि जैविक निकायों में धातु आयनों के साथ अमीनो अम्ल जैसे छोटे लिगैण्डों का आबन्धन महत्वपूर्ण तो होता ही है, प्रोटीन तथा पेप्टाइड की अधिकता की उपस्थिति में भी होता है। अत: कर्यिकी से सम्बन्धित अध्ययनों में धातु आयन और प्रोटीनो की अन्तर-क्रिया पर विचार करते समय, इन्हें नगण्य नहीं माना जाना चाहिये।

1 : 1 : 1 संकुल के लिए ~16000cm^{-1} (ϵ~70) पर प्राप्त बैण्ड यह संकेत देता है कि संकुल चतुष्कोणीय रूप से विकृत अष्टफलकीय[11] है। इन निरीक्षणों से यह निष्कर्ष निकलता है कि GG एक द्विदंतुर लिगैण्ड है। संभवत: इसका कार्बोक्सीलेट समूह समन्वयन नहीं करता है। यह निष्कर्ष जरजैली और साथियों[7] द्वारा पी एच मिति से निकाले गए उस निष्कर्ष के विरुद्ध है कि ये संकुल पंच समन्वित होते हैं।

पी एच को 6 से 9.5 तक बढ़ाने पर बैंण्ड की तीव्रता का बढ़ना इस बात का द्योतक है कि पी एच बढ़ने के साथ पेप्टाइड आबन्ध का अधिक डिग्री तक विप्रोटानीभवन होता है फलस्वरूप Cu(II) और पेप्टाइड *N* का आबन्धन प्रबलतर होता जाता है जिसकी परिणित संकुल की अष्टफलकीय ज्यामिति के अधिक विरूपण में होती है। इसके परिणाम स्वरूप संकुल की सममिति घटती जाती है।

इन सभी परिणामों से यह निष्कर्ष निकलता है कि पी एच 6.25 या उससे अधिक 9.5 तक संकुल की संरचना *V* के अनुसार होती है जिसकी सूक्ष्म सममिति C_{2v} है।



V

जहाँ पर Asp के लिए $R=CH_2COOH$; Asn के लिए $R=CH_2CONH_2$; Glu, के लिए $R=CH_2CH\ COOH$; Gln,, के लिए $R=CH_2CH_2CONH_2$; Orn,, के लिए $R=CH_2CH_2CH_2NH_2$; Lys, के लिए $R=CH_2CH_2\ CH_2CH_2NH_2$; है।

यह भी उल्लेखनीय है कि द्विअंगी निकायों में Asn, Gln, Orn तथा Lys के कीलेटों का अर्ध-तरंग विभव, $E_{1/2}$, Asp तथा Glu के कीलेटों के $E_{1/2}$ से कम होता है जबकि अंगी कीलेटों में इससे विपरीत होता है। संभवत: यह लिगैण्ड-लिगैण्ड अन्तरक्रिया का परिणाम है (देखिए VI)

सारणी 6 का अनुशीलन से पता चलता है कि ताप बढ़ने के साथ अपचयन कठिनतर होता जाता है। उष्मागतिकी के अनुसार उच्चतर ताप पर सरलतर अपचयन की आशा की जाती है, किन्तु यह परिणाम इसके विरुद्ध है। यह इस गात का द्योतक है कि सक्रिय किस्म किसी अक्रिय क़िस्म के नियंत्रण में है। अधिक ताप पर पोलेरोग्राम का गतिकी से नियंत्रित होना भी इसी बात की पुष्टि करता है। $E_{1/2}$ *vs* T के अभिलेख का ऋजुरेखीय[12] न होना भी इसकी पुष्टि करता है। ताप के साथ विसरण धारा का बढ़ना संभवत: बढ़े हुए विसरण गुणांक, D के कारण होता है।

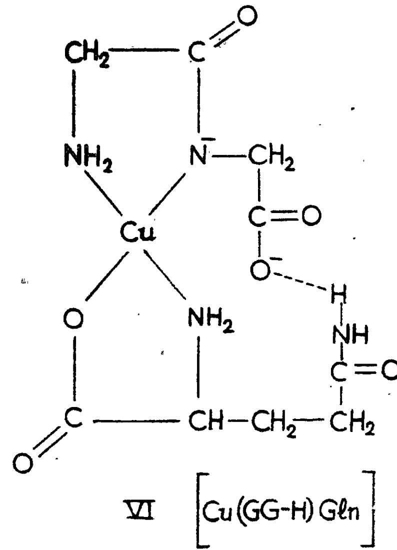
सारणी 6

Cu(II) : GG : अमीनो अम्ल संकुलों के विभिन्न तापों पर पोलेरोग्राफीय प्राचल

[Triton X—100]=0.001% [Cu^{2+}]=[Ligand, L]=[Ligand B]=1×10^{-3}M.

पी एच=9.50, [$NaClO_4$]=0.3M

	संकुल	T°C	$-E_{1/2}$(V vs SCE)		$n\alpha$	
			I	II	I	II
1.	Cu-GG-Asp	25	0.200	0.352	1.056	0.629
		35	0.203	0.400	0.849	0.478
		45	0.226	0.420	0.849	0.478
2.	Cu-GG-Asn	25	0.183	0.370	1.056	0.510
		35	0.205	0.392	1.054	0.518
		45	0.206	0.417	1.052	0.501
3.	Cu-GG-Glu	25	0.201	0.349	0.845	0.704
		35	0.208	0.390	0.711	0.527
		45	0.215	0.408	0.607	0.607
4.	Cu-GG-Gln	25	0.187	0.360	1.056	0.616
		35	0.194	0.388	1.019	0.589
		45	0.201	0.411	1.018	0.509
5.	Cu-GG-Orn	25	0.190	0.356	1.056	0.778
		35	0.208	0.379	1.389	0.695
		45	0.211	0.410	1.127	0.478
6.	Cu-GG-Lys	25	0.181	0.353	1.095	0.739
		35	0.197	0.370	1.329	0.679
		45	0.206	0.407	1.214	0.535



VI [Cu(GG-H)Gln]

कृतज्ञता ज्ञापन

लेखकों में से एक (वी० एस० वर्मा) सी० एस० आई० आर०, नयी दिल्ली, से मिली आर्थिक सहायता के लिए आभार व्यक्त करता है।

निर्देश

1. सीगल, एच (सम्पादक), "Metal Ions in Biological Systems", मार्शल डेकर, न्यूयार्क, 1981, **12**,

2, इमेन्युएल एन० ए० तथा भट्टाचार्य, पी० के०, **पॉलीहेड्रन**, 1987, **6**, 845

3. सीगल, एच० तथा मैक्कॉर्मिक, डी० पी०, **एका० कैमि० रिस०**, 1970, **3**, 201

4. सीगल, एच० (सम्पादक), "Metal Ions in Biological Systems", मार्शल डेकर, न्यूयार्क 1982, **15**

5. ऑलधाम, के० बी० तथा पैरी, ई० पी०, **एनालेंटी कैमि**, 1968, **40**, 65

6. इर्विंग, एच० तथा पेटिट, एल० डी०' **जर्न० कैमि० सोसा०**, 1963, 1546

7. नाजिपाल, आई० तथा जरजैली, ए०, **जे० सी० एस० डाल्टन ट्रांजे०**, 1977, 1109

8. सीगल, एच० तथा मार्टिन, आर० बी०, **कैमि० रिव्यू** 1982, **82**, 385

9. जरजैली, ए० तथा नाजिपाल, आई०, **जे० सी० एस० डाल्टन ट्रांजै**०, 1975, 1104

10. ब्रुक्स, जी० तथा पेटिट, एल० डी०, **वही**, 1975 2104

11. मण्डलोई, एस० एन०, **पी एच** डी **थीसिस**, विक्रम विश्वविद्यालय, उज्जैन, 1984

12. वैल्चैक, ए० ए० ,'Progress in Inorganic Chemistry'', सम्पादक-एफ० ए० कॉटन, इण्टर-साइंस, न्यूयार्क), 1963, **5**, 211

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

आइसोथायोजोल तथा ऐल्किल आइसोथायजोल के साथ पैलेडियम(II) प्लैटिनम(II), रोडियम (III), एवं इरीडियम(III) के संकर

ए० आई० पी० सिन्हा तथा शशि प्रभा तिवारी
रसायन विभाग, उच्च शिक्षा प्रभाग
वनस्थली विद्यापीठ, राजस्थान

तथा

बी० के० सिन्हा
बिहार यूनिवर्सिटी, मुजफ्फरपुर (बिहार)

सारांश

आइसोथायाजोल, 3-मेथिल आइसोथायाजोल तथा 5-मेथिल आइसोथायाजोल के पैलेडियम (II), प्लैटिनम (II), रोडियम (III) एवं इरीडियम (III) के संकर संश्लेषित किये गये और वैश्लेषिक, चालकता एवं स्पेक्ट्रमीय आयनों द्वारा अभिलक्षित किये गये।

Abstract

Complexes of Pd(II), Pt(II), Rh(III) and Ir(III) with isothiazole and alkylisothiazoles. *By* A.I.P. Sinha and Shashi Prabha Tewari, Department of Chemistry, University Education Division, Banasthali Vidyapith (Rajasthan) and B. K. Sinha, Bihar University, Muzaffarpur (Bihar).

Complexes of Pd(II), Pt(II), Rh(III) and Ir(III) with isothiazole (L), 3-methylisothiazole (L′) and 5-methylisothiazole (L″) were synthesised and characterized by physico-chemical data. It is observed that isothiazole is coordinated through the sulphur atom whereas 3-methylisothiazole is bonded through the nitrogen atom with all these metals. 5-methylisothiazole is found to be bonded through nitrogen with Pd(II) and Rh(III) and via sulphur with Pt(II) and Ir (III).

आइसोथायाजोल, थायाजोल का समावयवी यौगिक है। इसमें सल्फर तथा नाइट्रोजन क्रमशः एक और दो स्थान पर स्थित हैं। थायाजोल यौगिकों के समन्वय व्यवहार का विस्तीर्ण अध्ययन किया जा चुका है[1-6] लेकिन आइसोथायाजोल व्युत्पन्नों का लिगैन्ड के रूप में अत्यल्प परीक्षण किया गया है[7-10]। आइसोथायाजोल के साथ प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों जैसे कोबाल्ट(II), निकेल (II) एवं कॉपर (II) के संकुल संश्लेषित किये गये जिनमें लिगैन्ड का सहसंयोजन नाइट्रोजन के द्वारा पाया गया[7-8]। कोबाल्ट (II) और निकेल (II) के साथ 3-, 4- एवं 5-मेथिल आइसोथायाजोल के भी संकुल प्रतिवेदित किये गये हैं जिनमें से कुछ संकुलों में लिगैन्डों को सेतु अणुओं के रूप में पाया गया[9-10]। उपर्युक्त लिगैन्डों का द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के साथ अत्यल्प अध्ययन किया जा सका है, अतः प्रस्तुत प्रपत्र में पैलेडियम (II), प्लैटिनम (II), रोडियम (III) एवं इरीडियम (III) के आइसोथायाजोल, 3- तथा 5-मेथिल आइसोथायाजोल के साथ संकुलों का संश्लेषण एवं लक्षण प्रतिवेदित किया गया है।

प्रयोगात्मक

संकुलों की तैयारी $Pd\,L_2\,X_2$, $Pd\,L'_2\,X_2$ व $Pd\,L''_2\,X_2$ ($X=Cl, Br$)

धातु हैलाइड (1 मि० मोल) के अम्लीकृत जलीय विलयन में लिगैन्डों (2 मि० मोल) का जलीय विलयन निरन्तर आलोडन के साथ धीरे-धीरे मिलाया गया जिससे पीले रंग का उत्पाद प्राप्त हुआ। इसे लगभग पन्द्रह मिनट पश्चात् छान कर जल, ऐल्कोहल और ईथर से धोया गया फिर वायु में सुखा लिया गया, उपलब्धि 60-90% रही।

संगत प्लैटिनम यौगिकों को भी उपर्युक्त विधि द्वारा हाइड्रोक्लोरो-प्लैटिनस अम्ल से प्राप्त किया गया तथा उत्पाद को चौबीस घंटे पश्चात् छाना गया, उपलब्धि 40-60% रही।

$RhL_3\,Cl_3$, $RhL'_3\,Cl_3$ व $RhL''_3\,Cl_3$

पोटैशियम क्लोरोरोडेट (III) (1 मि० मोल) के अम्लीकृत जलीय विलयन को लिगैन्ड (3 मि० मोल) के एल्कोहली विलयन में मिलाया गया तथा मिलाते समय विलयन को बराबर आलोडित किया जाता रहा। लगभग चौबीस घंटे पश्चात् पीला क्रिस्टलीय यौगिक प्राप्त हुआ जिसे छान कर ठंडे जल तथा ऐसीटोन से धोकर सुखा लिया गया, केवल $RhL''_3\,Cl_3$ को ऐसीटोन के स्थान पर परिशुद्ध एल्कोहल तथा ईथर द्वारा धोया गया। उपलब्धि लगभग 40% रही।

$RhL''_4\,Cl_3$

लिगैन्ड (6 मि० मोल) के एल्कोहली विलयन को पोटैशियम क्लोरोरोडेट (III) (1 मि० मोल) के अम्लीकृत जलीय विलयन में धीरे-धीरे मिलाकर चौबीस घंटे तक रख दिया गया। इसके पश्चात् लगभग 2 मि० ली० तक सान्द्रित करने पर पीले रंग का उत्पाद प्राप्त हुआ जिसे ऐसीटोन द्वारा प्रक्षालित करके वायु में सुखा लिया गया। उपलब्धि 30% थी।

$Ir\,L_4\,Cl_3$

इरीडियम ट्राइक्लोराइड ट्राइहाइड्रेट (1 मि० मोल) के जलीय विलयन को आइसोथायाजोल (6 मि० मोल) के ऐल्कोहली विलयन में मिलाया गया तथा 24 घंटे तक रखने पर भी कोई परिवर्तन

नहीं हुआ अतः विलयन को एक घंटे तक पश्चवाहित किया गया तथा लगभग 2 मि० ली० तक सान्द्रित किया गया, ठंडा करने पर पीले-भूरे रंग का ठोस पदार्थ प्राप्त हुआ जिसे छानकर जल और ऐल्कोहल से धावित करके सुखा लिया गया। उपलब्धि लगभग 20% थी।

$Ir\ L'_3\ Cl_3$ तथा $Ir\ L''_3\ Cl_3$

अमोनियम क्लोरोइरिडेट (III) (1 मि० मोल) के जलीय विलयन में लिगैन्ड (3 मि० मोल) के जलीय विलयन को मिलाया गया तथा लगभग 4 घंटे तक पश्चवाहित करके 25 मि० ली० तक सान्द्रित कर लिया गया। विलयन को कई दिनों तक सामान्य ताप पर ही रखा रहने दिया जिससे पीला क्रिस्टलीय यौगिक प्राप्त हुआ। इसको छानकर ऐसीटोन द्वारा धावित करके वायु में शुष्क किया गया। उपलब्धि 30-40% पाई गई।

तत्वों का विश्लेषण तथा भौतिक मापें

संकुलों के कार्बन, हाइड्रोजन एवं नाइट्रोजन अंशों का आकलन केन्द्रीय औषधि अनुसंधान केन्द्र लखनऊ में माइक्रोवैश्लेषिक विधि द्वारा कराया गया। पैलेडियम की मात्रा मानक विधि द्वारा पैलेडियम डाईमेथिल ग्लाऑक्सिमेट बनाकर ज्ञात की गई[11]। प्लैटिनम संकुलों को दहन करके धातु का आकलन किया गया तथा रोडियम और इरीडियम का आकलन करने के लिए इनके संकुलों को दहन करने के पश्चात् प्राप्त अवशेष को हाइड्रोजन की धारा में अपचयित किया गया। तत्वों के विश्लेषण परिणाम सारणी 1 तथा 2 में दिये गये हैं। परास अवरक्त स्पेक्ट्रा का अंकन पार्किन-एल्मर स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी मॉडल 521 बैकमेन IR—12 स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी पर किया गया जिनके आँकड़े सारणी 3 में दिये गये हैं।

परिणाम तथा विवेचना

पैलेडियम तथा प्लैटिनम संकर

सारणी 1 में दिये गये वैश्लेषिक आँकड़ों से पैलेडियम तथा प्लैटिनम के सभी संकरों का सामान्य सूत्र $ML_2\,X_2$ निकलता है। संकुलों की विद्युच्चालकता के मान नगण्य होने के कारण इनके विद्युत-अनपघट्य होने का संकेत मिलता है।

संकुलों के परास अवरक्त स्पेक्ट्रा इनकी वर्ग-समतली ज्यामिति के अनुसार हैं। पैलेडियम संकरों में 370-340 से० मी०$^{-1}$ तथा 320-265 से० मी०$^{-1}$ क्षेत्र के बैंडों को क्रमशः νPd-Cl तथा νPdBr- के लिए निर्दिष्ट किया गया है तथा प्लैटिनम संकुलों में νPd-Cl विभक्त बैंड के रूप में 350-322 से० मी०$^{-1}$ के मध्य स्थित है। सभी प्लैटिनम संकरों में तथा पैलेडियम क्लोराइड के 3-मेथिल आइसोथायाजोल के साथ बने संकुल में धातु-क्लोरीन की तनन आवृत्तियाँ विभक्त प्रकृति की पायी गयीं जिससे इन यौगिकों के समपक्ष विन्यास का संकेत मिलता है[12] जबकि सभी ब्रोमो संकुल संभवतः विपक्ष विन्यास प्रदर्शित करते हैं। डाइक्लोरो बिस आइसोथायाजोल पैलेडियम (II) और डाइ-ब्रोमो बिस

सारणी 1

संकुलों के वैश्लेषिक आँकड़े % प्राप्ति (आवश्यक)

यौगिक	M	C	H	N
Pd $(IT)_2$ Cl_2	30.7	20.9	2.3	7.75
	(30.62)	(20.7)	(1.7)	(8.06)
Pd $(IT)_2$ Cl_2	24.38	16.43	1.45	6·50
	(24.40)	(16·50)	(1.30)	(6.40)
Pd $(3MIT)_2$ Cl_2	28.50	26.04	3.20	7.45
	(28.36)	(25.56)	(2.66)	(7.40)
Pd $(3MIT)_2$ Br_2	22.80	21.07	2.40	5.83
	(22.9)	(20.66)	(2.15)	(6.02)
Pd $(5MIT)_2$ Cl_2	28.50	25.38	2.90	7.14
	(28.36)	(25.56)	(2.66)	(7.40)
Pd $(5MIT)_2$ Br_2	22.82	20.78	2.24	6.15
	(22.90)	(20.66)	(2.15)	(6.03)
Pt $(IT)_2$ Cl_2	44.53	16.75	1.51	6.50
	(44.72)	(16.50)	(1.37)	(6.42)
Pt $(3MIT)_2$ Cl_2	42.12	21.30	2.54	5.7
	(42.02)	(20.7)	(2.10)	(6.0)
Pt $(3MIT)_2$ Cl_2	42. 42	21.07	2.29	5.85
	(42.02)	(20.70)	(2.10)	(6.00)

आइसाथायाजोल पैलेडियम (II) में क्रमशः 240 तथा 224 से० मी०$^{-1}$ पर एक मध्यम तीव्रता वाला बैंड प्राप्त होता है जिसे νPd-S के लिये निर्धारित किया गया है क्योंकि सामान्यतः νPd-N उच्चतर आवृत्ति क्षेत्र में पाये जाते हैं[12]। प्लैटिनम के आइसोथायाजोल तथा 5-मेथिल आइसोथायाजोल संकुलों में भी लिगैन्ड सम्भवतः सल्फर परमाणु से बन्धित हैं, क्योंकि इन संकुलों में 300-200 से० मी०$^{-1}$ के मध्य बन्ध अनुपस्थित हैं और प्लैटिनम-सल्फर तनन आवृत्ति का मान सम्भवतः 200 से० मी०$^{-1}$ से कम है[12]। सभी 3-मेथिल आइसोथायाजोल के संकुलों में ऐसा संकेत मिलता है कि लिगैन्ड का सह-

संयोजन नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा है। इस लिगैन्ड में मेथिल समूह की स्थिति (3-स्थान पर) से उत्पन्न प्रेरण निष्पत्ति के कारण नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रान घनत्व का संवर्धन हो जाता है जिसके फलस्वरूप इसकी भास्मिकता बढ़ जाती है। अतः इसका समन्वयन नाइट्रोजन के द्वारा युक्ति-संगत प्रतीत होता है।

सारणी 2

वैश्लेषिक आंकड़े % प्राप्ति (आवश्यक)

यौगिक	M	C	H	N
Rh (IT)$_3$ Cl$_3$	22.32	23.35	2.10	8.63
	(22.20)	(23.26)	(1.94)	(9.04)
Ir (IT)$_4$ Cl$_3$	30.06	22.63	1.96	8.81
	(30.18)	(22.51)	(1.87)	(8.75)
Rh (3MIT)$_3$ Cl$_3$	20.50	28.35	2.78	7.77
	(20.32)	(28.43)	(2.96)	(8.29)
Rh (5MIT)$_3$ Cl$_3$	20.48	28.55	3.10	8.24
	(20.32)	(28.43)	(2.96)	(8.29)
Rh (5MIT)$_4$ Cl$_3$	17.24	31.45	3.20	8.96
	(17.00)	(31.70)	(3.3)	(9.25)
Ir (3MIT)$_3$ Cl$_3$	32.14	24.26	2.85	7.20
	(32.26)	(24.17)	(2.51)	(7.05)
Ir (5MIT)$_3$ Cl$_3$	31.98	24.35	2.29	7.20
	(32.26)	(24.17)	(2.51)	(7.05)

रोडियम तथा इरीडियम संकर

सामान्यतः ML_3Cl_3 प्रकार के संकुल प्राप्त हुए। केवल रोडियम का 5-मेथिल आइसोथायाजोल संकुल और इरीडियम का आइसोथायाजोल संकुल ML_4Cl_3 प्रकार का प्राप्त हुआ। 1:3 सकुलों की ऐसीटोन में वैद्युत्चालकता नगण्य है जो सिद्ध करती कि ये विद्युत्अनपघट्य हैं जबकि 1:4 संकुलों की आणविक चालकता लगभग 80 म्हौज से० मी०^2 मोल$^{-1}$ है जो 1:1 विद्युतअपघट्य के अनुसार है अतः इन संकुलों का सूत्र $[ML_4Cl_2]Cl$ माना जा सकता है।

सारणी 3

लिगैन्डों तथा संकुलों के परास अवरक्त स्पेक्ट्रा तथा (तरंग आवृत्तियाँ से० मी०$^{-1}$ में)

यौगिक	लिगैन्डकम्पन				ν_{M-X}	ν_{M-N}	ν_{M-S}
IT	595	484	296	228	—	—	—
Pd $(IT)_2 Cl_2$	582	484 480	288	220	364	—	240
Pd $(IT)_2 Br_2$	582	486	275	215	299	—	224
Pt $(IT)_2 Cl_2$	578	475	275	220	335 322		200
Rh $(IT)_3 Cl_3$	585	484	268	216	362 338	—	268 248
[Ir $(IT)_4 Cl_2$] Cl	580	482	—	—	320 296	—	200
3MIT	580	480	345	256	—	—	—
Pd $(3MIT]_2 Cl_2$	594	485 486	384	—	362	262	—
Pd $(3MIT)_2 Br_2$	581	476	385	—	320	253	—
Pt $(3MIT)_2 Cl_2$	598	436 480	380	—	344 340	243 216	—
Rh $(3MIT)_3 Cl_3$	586	482	—	—	395 352	250	
Ir $(3MIT)_3 Cl_3$	570	482	392	—	328 310	250 240	—
5 MIT	594	570	520	506			
Pd $(5MIT)_2 Cl_2$	596 590	578 573	—	508	368 325	275	—
Pd $(5MIT)_2 Br_2$	592	—	510	488	265	277	—
Pt $5(MIT)_2 Cl_2$	588	—	512 500	478	350 321	—	200
Rh $(5MIT)_3 Cl_3$	586	—	512	484	372 350	328 298	—
Rh $(5MIT)_4 Cl_3$	590	—	520	512	390 348 318	278 268 220	—
Ir $(5MIT)_3 Cl_3$	588	—	514	—	332 316	—	200

रोडियम और इरीडियम के 3-मेथिल आइसोथायाजोल संकुलों तथा रोडियम के 5-मेथिल आइसोथायाजोल संकुल में लिगैन्डों का सहसंयोजन सम्भवतः नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा है क्योंकि इनके स्पेक्ट्रा में उसी आवृत्ति क्षेत्र में बैन्ड प्राप्त होते हैं जो पिरिडीन संकुलों में νM-N के लिए निर्दिष्ट हैं[12]। इन्हीं लिगैन्डों के 1:3 प्रकार के संकरों के स्पेक्ट्रा νM-Cl के विभक्त बैंड दर्शाते हैं जो इनके समपक्ष-अष्टफलीय होने का संकेत है[12]। $[RhL_4'' Cl_2] Cl$ में 400-200 से० मी०$^{-1}$ क्षेत्र में छः बैंड मिलते हैं जबकि समपक्ष अष्टफलीय संकुल में चार बैंड (दो νM-X तथा दो νM-L के लिए) तथा विपक्ष-अष्टफलीय विन्यास में दो बैंड (एक νM-X तथा एक νM-L के लिए) मिलते हैं अतः ऐसा प्रतीत होता है कि प्राप्त संकुल इन दोनों विन्यासों का मिश्रण ही है।

इरीडियम के 5-मेथिल आइसोथायाजोल संकुल में दो प्रबल तीव्रता के बन्ध 332 तथा 316 से० मी०$^{-1}$ पर प्राप्त होते है जो νIr-Cl के लिये निर्दिष्ट हैं। इसके अतिरिक्त 200 से० मी०$^{-1}$ तक कोई बैंड उपलब्ध नहीं है जिसे νIr-N के लिये निर्धारित किया जा सके[12] अतः लिगैन्ड का समन्वयन सल्फर द्वारा माना जा सकता है तथा νIr-S की स्थिति **200** से० मी०$^{-1}$ से कम है।

5-मेथिल आइसोथायाजोल और 3-मेथिल आइसोथायाजोल के संकुलों की तुलना में आइसोथायाजोल संकुलों में धातु-लिगैंड बन्ध बहुत कम आवृत्ति क्षेत्र में मिलते हैं जिससे आइसोथायाजोल का सल्फर परमाणु द्वारा समन्वयन होने का संकेत मिलता है। अवरक्त स्पेक्ट्रा से ऐसा प्रतीत होता है कि रोडियम आइसोथायाजोल संकुल समपक्ष अष्टफलीय तथा इरीडियम आइसोथायाजोल संकुल विपक्ष अष्टफलीय हैं।

पैलेडियम (II), प्लैटिनम (II), रोडियम (III) एवं इरीडियम (III) के आइसोथायाजोल संकुलों में लिगैण्ड सल्फर द्वारा बन्धित है। 3-मेथिल आइसोथायाजोल से सदृश संकुलों में लिगैन्ड का धातुओं से बन्धन नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा होने का संकेत मिलता है। यह सम्भवतः 3-स्थान पर मेथिल समूह की उपस्थिति से उत्पन्न प्रेरण निष्पत्ति के फलस्वरूप नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रान घनत्व में अभिवृद्धि के कारण हैं। 5-मेथिल आइसोथायाजोल संकुलों में पैलेडियम (II) तथा रोडियम (III) के नाइट्रोजन परमाणु द्वारा बन्धित होने के परमाणु मिलते हैं किन्तु प्लैटिनम (II) तथा इरीडिमम (III) के संकरों में धातु-सल्फर बन्ध के संकेत प्राप्त होते हैं। थायोसायनेट यौगिकों में भी यह पाया गया है कि थायोसायनेट समूह पैलेडियम (II) से नाइट्रोजन अथवा सल्फर द्वारा बन्धित होकर उभयदंतीय व्यवहार दर्शाता है लेकिन प्लैटिनम (II) से सदैव सल्फर द्वारा ही समन्वित होता है[13, 14]। 5-स्थान पर स्थित मेथिल समूह की प्रेरण निष्पत्ति से सम्भवतः सल्फर परमाणु के इलेक्ट्रान घनत्व में विशेष अन्तर नहीं हो पाता किन्तु प्लैटिनम (II) तथा इरीडियम (III) आवर्त-सारिणी में नीचे स्थित होने के कारण 'बी०' समूह धातुओं के लक्षण अधिक प्रदर्शित करते हैं।

निर्देश

1. आइलबेक, डब्ल्यू० जे०, होम्स, एफ० तथा अन्डरहिल, ए० ई०, **जर्न० केमि० सोसा०** (ए), 1967, 757.

2. ह्यूमेस, एम० एन० तथा रट, के० जे०, **स्पेक्ट्रोकिम० एक्टा०**, 1971, **27**, 924.

3. वीवर, जे० ए०, हैम्बराइट, पी०, टलबर्ट, पी० टी०, कांग, ई० तथा थॉर्प, ए० एन०, **इनार्ग० केमि०**, 1970, **9**, 268.

4. ह्यूमेस, एम० एन० तथा रट, के० जे०, **जर्न० केमि० सोसा०** (ए), 1970, 3015

5. एडिसन, ए० डब्ल्यू०, डॉसन, के०, गिलार्ड, आर० डी०, हटिन, बी० टी० तथा शॉ, एच०, **जर्न० केमि० सोसा० (डाल्टन)**, 1972, 589.

6. पैनल, के० एच०, चिम्यूली, सी०, पार्कैन्यू तथा रेडफर्न रिचर्ड, **इनार्ग० किम० एक्टा०**, 1975, **12**, 127.

7. रिवेस्ट, आर० तथा वीज, ए०, **केना० जर्न० केमि०**, 1971, **49**, 1950.

8. पीच, एम० ई० तथा रामास्वामी, के० के०, **इनार्ग० किम० एक्टा०**, 1971, **5**, 445.

9. सिन्हा, ए० आई० पी० तथा जैंन, जर्न० एल०, **जर्न० इनार्ग० न्यूक्लि० केमि०**, 1981, **43**, 3386.

10. सिन्हा, ए० आई० पी० तथा जैन, जे० एल०, **सिन्थ० रिएक्ट० इनार्ग० मेट० ऑर्ग० केमि०**, 1984, **14**, 151.

11. वोगल, ए० आई० 'ए टेक्स्टबुक ऑफ क्वान्टीटेटिव इनऑर्गेनिक एनालिसिस', लांग्मेन्स ग्रीन एण्ड को०, लन्दन, 1962.

12. नाकामोतो, के०, 'इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रा ऑफ इनॉर्गेनिक एण्ड कोआर्डीनेशन कम्पाउन्ड्स', वाइले इन्टरसाइंस, न्यूयार्क, 1970, 212-215.

13. बैसोलो, एफ०, वर्मीस्टर, जे० एल० तथा पो, ए० जे०, **जर्न. केमि. सोसा०**, 1963, **85**, 1700.

14. बर्मीस्टर, जे० एल० तथा बैसोलौ, एफ०, **इनार्ग० केमि०**, 1964, **3**, 1587.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल एवं यूरेसिल अथवा थाइमिन से निर्मित कुछ संक्रमण धातुओं के मिश्रित लिगेंडी द्विनाभिकीय संकरों का संश्लेषण एवं संरचनात्मक अध्ययन

नरेश पाल सिंह तथा मनहरन नाथ श्रीवास्तव
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

सारांश

नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल (NTA) तथा यूरेसिल अथवा थाइमिन से निर्मित कुछ संक्रमण धातुओं [कापर (II), निकेल (II), कोबाल्ट (II) तथा जिंक (II)] के मिश्रित लिगैंड के संकरों का संश्लेषण किया गया है तथा तत्वविश्लेषण, चालकता, स्पेक्ट्रमी (अवरक्त एवं इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रम) तथा चुम्बकीय अध्ययनों के द्वारा उन्हें अभिलक्षित किया गया है। परिणामों से प्रगट है कि ये सभी द्विनाभिकीय अष्टफलकीय संकर हैं। नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल एक चतु:दन्ती लिगैंड है, जबकि यूरेसिल तथा थाइमिन सामान्यत: अपने एक नाइट्रोजन तथा कार्बोनिल समूह के द्वारा उपसहसंयोजन करके द्विदन्ती लिगैंड की भाँति व्यवहार करते हैं। उपसहसंयोजन के शेष स्थान एक सेतुबन्धी OH समूह तथा जल के अणुओं द्वारा भरे जाते हैं।

Abstract

Synthesis and structural investigations of some mixed ligand binuclear transition metal complexes of nitrilotriacetic acid and uracil or thymine. *By* Naresh Pal Singh and M. N. Srivastava, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad.

Mixed ligand complexes of some transition metals [Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II)], formed with nitrilotriacetic acid (NTA) and uracil or thymine have been synthesized and characterized by elemental analysis, conductance, spectral (IR and electronic spectra) and magnetic measurements. IR studies indicate that NTA behaves as a tetradentate ligand, coordinating through the nitrogen atom the three carboxylate groups, whereas uracil and thymine in general act as bidentate ligands, coordinating

through their one carbonyl oxygen and nitrogen, but in the Ni(II)—NTA—thymine complex, thymine is only monodentate, coordinating through only one nitrogen. The remaining coordination positions are satisfied by the bridging OH group and water molecules. The copper (II) complexes show subnormal magnetic moments (1.2—1.3 B. M.) thus suggesting their dimeric nature. The magnetic moments of Ni(II) complexes fall in the normal octahedral range (2.9—3.0 B. M), whereas the Co(II) complexes, however, show somewhat lower magnetic moments (2.9—3.4 B. M.) than usually observed in normal high spin octahedral Co(II) complexes, but much larger than the low spin value for an octahedral or square planar complex. Thus magnetochemical studies suggest their octahedral geometry, which is further supported by their electronic spectra. The electronic spectra of copper (II) complexes show a broad assymmetric band with λ_{max} at $\sim$850 nm, suggesting their distorted octahedral structure. Nickel (II) complexes show the three ν_1,ν_2 and ν_3 bands at $\sim$10500, 17000 and 25000 cm^{-1} respectively. The cobalt (II) complexes show ν_1 and ν_3 bands at $\sim$8500 and 19600 cm^{-1} respectively whereas ν_2 transition probably appears at $\sim$17500 cm^{-1} as a shoulder. The results thus show them to be binuclear octahedral complexes. It appears that initially simple complexes as $[M-NTA]^-$ and [M—ur/Thy (OH)] are formed, which combine through the bridging OH group to result into binuclear mixed ligand complexes.

जैव निकायों में धातुओं के मिश्रित लिगैंडों के संकरों की एक महत्वपूर्ण भूमिका होती है[1]। पूर्व प्रकाशित प्रपत्रों[2–4] में श्रीवास्तव एवं उनके सहयोगियों ने ऐमीनो अम्लों से निर्मित कापर (II) तथा निकेल (II) के मिश्रित लिगैंडों के अनेक कीलेटों का विभवमापी विधि द्वारा अध्ययन किया था। अभिनव काल में उन्होंने विलयन में कुछ संक्रमण धातुओं (Cu, Ni, Co तथा Zn) के कुछ मिश्रित लिगैंडों के ऐसे संकरों के निर्माण का अध्ययन किया है, जिनमें प्राथमिक लिगैंड के रूप में ऐस्पार्टिक अम्ल अथवा ग्लूटैमिक अम्ल तथा गौण लिगैंडों के रूप में यूरेसिल तथा थाइमिन का व्यवहार किया गया है[5,6]। इसके अतिरिक्त इन धातुओं के ग्लाइसीन तथा यूरेसिल अथवा थायोयूरेसिल से निर्मित मिश्रित लिगैंडों के संकरों का ठोस अवस्था में संश्लेषण तथा संरचनात्मक अध्ययन किया गया है[7]। इस प्रपत्र में कापर (II), निकेल (II), कोबाल्ट (II) तथा जिंक (II) के नाइट्राइलोट्राइएसीटिक अम्ल (NTA) तथा यूरेसिल अथवा थाइमिन से निर्मित मिश्रित लिगैंड के संकरों के संश्लेषण, अभिलक्षण तथा चुम्बकीय एवं स्पेक्ट्रमी विधियों (अवरक्त एवं इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रम) द्वारा उनके संरचनात्मक अध्ययन का वर्णन किया गया है। परिणामों से प्रगट है कि ये सभी द्विनाभिकीय अष्टफलकीय संकर हैं।

प्रयोगात्मक

धातु आयन तथा दोनों लिगैंड (NTA तथा यूरेसिल/थाइमिन, जिन्हें क्रमशः 2 एवं 1 तुल्य क्षार की मात्रा में विलयित किया गया था) के विलयनों को 1:1:1 के मोलर अनुपात में मिलाया गया। पहले धातु आयन के विलयन में यूरेसिल अथवा थाइमिन को मिलाया गया और तत्पश्चात् NTA के

विलयन को मिलाकर आवश्यकतानुसार क्षार की मात्रा मिलाकर विलयनों का पीएच 9—10.5 कर दिया गया। पहले यूरेसिल अथवा थाइमिन को मिलाने पर अवक्षेप प्राप्त हुए (Cu(II) : हरा, Ni(II) : हल्का हरा, Co(II) : गुलाबी-बैंगनी तथा Zn(II) : रंगहीन) जो NTA विलयन मिलाने पर घुल गये तथा स्वच्छ विलयन प्राप्त हुए। इन विलयनों का सांद्रण करने पर तथा एथेनाल मिलाने पर उत्पाद प्राप्त हुए। उन्हें छान कर सर्वप्रथम 50% एथेनाल-जल के मिश्रण द्वारा और फिर परम शुद्ध एथेनाल के द्वारा तथा अन्त में ईथर के द्वारा धोया गया और फिर एक वायु-भट्टी में 50°C पर सुखा लिया गया। गरम करने पर जल की कोई हानि ज्ञात करने के लिए इन उत्पादों को एक वायु-भट्टी में 100—110°C पर भी लगभग दो घण्टे तक गरम किया गया। ऐसा परिलक्षित है कि गरम करने पर Co(II) तथा Zn(II) के NTA-यूरेसिल तथा Ni(II) के NTA-थाइमिन के साथ बनने वाले संकरों में जल के एक अणु की हानि हो जाती है, पर दूसरे संकरों पर कोई प्रभाव नहीं होता। मोलर चालकता के मापनों से प्रगट है कि ये सभी 1:1 विद्युतअपघट्य हैं। वास्तव में इनके ये मान सामान्यतः 1:1 विद्युतअपघट्यों में पाये जाने वाले मोलर चालकता के मानों से कुछ कम हैं। यह सम्भवतः उनकी द्विनाभिकीय प्रकृति तथा अधिक भारी संकर आयनों के कारण है। इनके सूत्रों की कल्पना उनके तत्वविश्लेषण (धातु, कार्बन, हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन की प्रतिशतता) के आधार पर की गई है और ये सारणी 1 में अंकित हैं, जिसमें संकरों के रंग तथा मोलर चालकता के मान भी दिये हुये हैं।

उनके अवरक्त स्पेक्ट्रमों का अभिलेखन एक पर्किन-एल्गर स्पेक्ट्रोफोटोमीटर माडल 577 के द्वारा Cs I में 400-200 cm^{-1} के परास में किया गया। चुम्बकीय परिमापन ग्वाई विधि (Gouy's method)[8] द्वारा कमरे के ताप 22°C पर किये गये। परावर्तकता स्पेक्ट्रमों (Reflectance spectra) का अभिलेखन VSu-2P स्पेक्ट्रोफोटोमीटर के द्वारा MgO में 300-1200 nm के परास में किया गया। सारणी 2 में अवरक्त स्पेक्ट्रमों की कुछ प्रमुख लाक्षणिक आवृत्तियाँ अभिलेखित हैं।

परिणाम एवं विवेचना

अवरक्त स्पेक्ट्रमी अध्ययन : नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल में COOH समूह की अवशोषण आवृत्ति 1718 cm^{-1} पर प्राप्त होती है, जो कि धातु संकरों में विलीन हो जाती है तथा उसके स्थान पर COO^- समूह की असममित तथा सममित आवृत्तियाँ (ν_{as} COO^- तथा ν_s COO^-) क्रमशः 1600 तथा 1400 cm^{-1} के सन्निकट प्रगट होती हैं[9, 10]। NTA में 2500 तथा 2000 cm^{-1} के सन्निकट भी कुछ क्षीण आवृत्तियाँ दिखाई पड़ती हैं, परन्तु धातु संकरों में ये भी विलीन हो जाती हैं। धातु संकरों में ν CN बैंड (1330 cm^{-1}) दो या तीन बैंडों में विभक्त होकर 1330-1290 cm^{-1} के क्षेत्र में दिखाई पड़ती हैं, जिससे उसकी स्थिति में अवनमन प्रदर्शित होता है। इससे यह निष्कर्ष प्राप्त होता है कि इन धातु संकरों में NTA के सभी प्रोटान मुक्त हो जाते हैं तथा यह अपने नाइट्रोजन परमाणु एवं तीन कार्बाक्सिलेट समूहों के द्वारा उपसहसंयोजन करके एक चतुःदन्ती लिगैंड की भाँति व्यवहार करता है।

सारणी 1

नाइट्रोलोट्राइऐसीटिक अम्ल तथा यूरेसिल/थाइमिन से निर्मित कुछ संक्रमण धातुओं के मिश्रित लिगैंड के संकरों के रंग, मोलर चालकता तथा वैश्लेषिक आँकड़े

संकर	रंग	मोलर चालकता Λ_M ohm^{-1} cm^2	प्रतिशतता : (गणित)/प्राप्त धातु	कार्बन	हाइड्रोजन	% नाइट्रोजन
$Na[Cu_2(OH)(NTA](Ur)(H_2O)_4]$	नीला	65.6	(23.4) 23.7	(22.1) 21.9	(3.51) 3.47	(7.75) 7.52
$Na[Cu_2(OH)(NTA)(Th)(H_2O)_4]$	हरा	65.5	(22.8) 22.3	(24.3) 23.8	(3.78) 3.56	(7.55) 7.58
$Na[Ni_2(OH)(NTA)(Ur)(H_2O)_4]$	हल्का हरा	79.8	(22.2) 21.8	(22.6) 23.1	(3.6) 3.5	(7.9) 7.8
$Na[Ni_2(OH)(NTA)(Th)(H_2O)_5] \cdot H_2O$	हल्का हरा	87.4	(20.3) 20.0	(22.7) 22.3	(4.3) 4.4	(7.2) 7.1
$Na[Co_2(OH)(NTA)(Ur)(H_2O)_4] \cdot H_2O$	गुलाबी	66.3	(21.5) 21.5	(21.8) 21.4	(3.8) 3.5	(7.6) 7.5
$Na[Co_2(OH)(NTA)(Th)(H_2O)_4]$	गुलाबी	67.3	(21.6) 21.8	(24.2) 25.3	(3.9) 3.7	(7.7) 7.5
$Na[Zn_2(OH)(NTA)(Ur)(H_2O)_4] \cdot H_2O$	रंगहीन	98.6	(23.0) 23.3	(21.4) 21.1	(3.7) 3.7	(7.5) 7.4
$Na[Zn_2(OH)(NTA)(Th)(H_3O)_4]$	रंगहीन	81.0	(23.2) 23.1	(23.6) 23.8	(3.8) 3.6	(7.5) 7.7

* सभी संकर 300°C तक नहीं गले

NTA, Ur, तथा Th का तात्पर्य उनके ऋणायनों से है ।

सारणी 2

नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल, यूरेसिल तथा थाइमिन लिगैंडों एवं उनके मिश्रित संकरों की प्रमुख अवरक्त स्पेक्ट्रमी आवृत्तियाँ

यौगिक	IR आवृत्तियाँ (cm^{-1}) ν COOH	ν_{as} COO^-	ν_s COO^-	ν CH	νNH	νC=O	ν—OH
नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल	1718	—	—	3050	—	—	—
यूरेसिल	—	—	—	3000	3125 3060	1725 1655	— —
थाइमिन	—	—	—	2950 2820	3190 3070	1730 1675	—
$Na[Cu_2 (OH) (NTA) (Ur) (H_2O)_4]$	—	1625	1390	2940	3120	1710 1660	3500
$Na[Ni_2 (OH) (NTA) (Ur) (H_2O)_4]$	—	1620	1390	2980	3120	1710 1670	3520 3370
$Na[Co_2 (OH) (NTA) (Ur) (H_2O)_4] . H_2O$	—	1625	1385	2980	3120	1708 1668	3520 3370
$Na[Zn_2 (OH) (NTA) (Ur) (H_2O)_4] . H_2O$	—	1615	1408	2975	3100	1700 1662	3530
$Na[Cu_2 (OH) (NTA) (Th) (H_2O)_4]$	—	1610	1405	2980 2830	3230	1730 1660	3520 3410
$Na[Ni_2 (OH) (NTA) (Th) (H_2O)_5] H_2O$	—	1610	1415	2990 2835	3215	1730 1675	3525 3375
$Na[Co_2 (OH) (NTA) (Th) (H_2O)_4]$	—	1620	1410	2940 2860	3215	1700 1670	3520
$Na[Zn_2 (OH) (NTA) (Th) (H_2O)_4]$	—	1610	1410	2975	3215	1695 1670	3520 3400

यूरेसिल तथा थाइमिन में[9, 10] ν C=O बैंड द्विक (Doublet) के रूप में दो प्रबल चौड़े बैंडों के रूप में प्रेक्षित होते हैं (यूरेसिल : 1725 एवं 1655 cm^{-1}; थाइमिन : 1730 एवं 1675 cm^{-1})। यूरेसिल के मिश्रित संकरों में ये बैंड क्रमशः (1710-1700 cm^{-1}) तथा (1670-1660 cm^{-1}) पर प्रगट होते हैं। थाइमिन के Co(II) तथा Zn(II) के संकरों में 1730 cm^{-1} वाला बैंड क्रमशः 1700 तथा 1695 cm^{-1} को अवनमित हो जाता है, परन्तु Cu(II) तथा Ni(II) के ऐसे संकरों में इसकी स्थिति अपरिवर्तित रहती है। दूसरा 1675 cm^{-1} वाला ν C=O बैंड Cu(II), Co(II) तथा Zn(II) के संकरों में 1670-1660 cm^{-1} के मध्य आता है, परन्तु Ni(II) के संकर में इसकी भी स्थिति बिलकुल अपरिवर्तित रहती है। इस प्रकार यह ध्यान देने का तथ्य है कि Ni(II) के थाइमिन संकर में दोनों ν C=O बैंडों की स्थितियों में कोई परिवर्तन नहीं होता। यूरेसिल तथा थाइमिन में ν NH आवृत्तियाँ क्रमशः 3125 तथा 3190 cm^{-1} पर तथा 3070—3060 cm^{-1} पर प्राप्त होती हैं। संकरों में ν NH आवृत्ति 3200—3100 cm^{-1} के सन्निकट (यूरेसिल के संकर ~3100 cm^{-1}; थाइमिन के संकर 3230-3215 cm^{-1}) प्राप्त होती है, परन्तु उसकी दूसरी आवृत्ति (3070-3060 cm^{-1}) सभी संकरों में गायब हो जाती है। इससे यह आभास होता है कि उपसहसंयोजन में यूरेसिल तथा थाइमिन के दो NH समूहों में से एक समूह के प्रोटान की हानि हो जाती है। ν CH आवृत्तियाँ यूरेसिल में ~3000 cm^{-1} पर तथा थाइमिन में 2950 एव 2820 cm^{-1} पर प्राप्त होती हैं। धातु संकरों में भी ये आवृत्तियाँ लगभग उसी क्षेत्र में आती हैं। इसी प्रकार यूरेसिल तथा थाइमिन लिगैंडों एवं उनके धातु संकरों में भी वलय तनन दोलन (ring stretching vibrations) 1515-1385 cm^{-1} के, CH-मध्य-तलीय दोलन (in plane vibrations) 1240-1000 cm^{-1} के तथा वलय अस्थिपंजरीय दोलन (ring skeletal vibrations) 1000-985 cm^{-1} के क्षेत्र में होते हैं। इस प्रकार यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि इन संकरों में यूरेसिल तथा थाइमिन सामान्यतः अपने एक नाइट्रोजन तथा कार्बोनिल समूह के द्वारा उपसहसंयोजन करके द्विदन्ती लिगैंड की भाँति व्यवहार करते हैं, परन्तु Ni(II)-NTA-थाइमिन संकर में थाइमिन केवल नाइट्रोजन के द्वारा उपसहसंयोजन करके केवल एकदन्ती लिगैंड है।

इसके अतिरिक्त इन धातु संकरों में 3500-3400 cm^{-1} के क्षेत्र में कुछ लाक्षणिक ν OH आवृत्तियाँ मिलती हैं, जोकि OH समूह अथवा जल अणु के कारण हैं। परन्तु जल की δHOH आवृत्ति सम्भवतः ν_{as} COO^- से मिश्रित हो जाती है तथा 1600 cm^{-1} के सन्निकट प्राप्त प्रबल चौड़े बैंड में ही निहित है। सभी संकरों में 800 cm^{-1} के सन्निकट एक Pr HOH (rocking frequency) की आवृत्ति भी मिलती है जिससे उपसहसंयोजित जल की उपस्थिति[11] का आभास होता है। धातु संकरों में ~1100 cm^{-1} पर एक अतिरिक्त बैंड भी मिलता है, जिसे सेतुबन्धी OH समूह की M-OH बंकन आवृत्ति (bending-frequency) के रूप में निर्दिष्ट किया जा सकता है। इस प्रकार निष्कर्ष यह है कि दोनों लिगैंडों (NTA तथा यूरेसिल अथवा थाइमिन) के अतिरिक्त जल के अणु तथा OH समूह भी संयुक्त हैं, तथा कुल मिलाकर ये मिश्रित संकर एक सेतुबन्धी OH समूह के द्वारा संयुक्त होकर द्वि-नाभिकीय अष्टफलकीय संकर हैं। NTA एक चतुःदन्ती लिगैंड है, जबकि यूरेसिल/थाइमिन सामान्यतः अपने एक नाइट्रोजन एवं कार्बोनिल समूह के द्वारा उपसहसंयोजन करके द्विदन्ती लिगैंड की भाँति

व्यवहार करते हैं। उपसहसंयोजन के शेष स्थान एक सेतुबन्धी OH समूह तथा जल के अणुओं द्वारा भरे जाते हैं।

चुम्बकीय आघूर्ण एवं इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रम

कापर (II) के ये संकर अवसामान्य (subnormal) चुम्बकीय आघूर्ण प्रदर्शित करते हैं (Cu(II)-NTA-यूरेसिल : μ_{eff}=1.22 B. M.; तथा Cu(II)-NTA-थाइमिन : μ_{eff}=1.31 B. M.), जिससे उनके द्वितयी (Dimeric) होने का आभास होता है [12]। उनके स्पिनों का युग्मन सम्भवतः सेतुबन्धी OH समूह के आक्सीजन सेतु के द्वारा होता है। उनके इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रम में[13] 850 nm सन्निकट λ_{max} के मान वाला एक चौड़ा असममित बैंड प्राप्त होता है (यूरेसिल- संकर : 11630 cm^{-1}; थाइमिन संकर : 11770 cm^{-1}) जिससे उनकी विकृत अष्टफलकीय संरचना का आभास होता है।

निकेल (II) संकरों के चुम्बकीय आघूर्णों से (Ni(II)-NTA- यूरेसिल : $\mu_{eff.}$=2.90 B. M., Ni(II)-NTA- थाइमिन : μ_{eff}=2.98 B. M.) उनके अष्टफलकीय संरचना की प्रस्तावना[14] होती है। Ni(II) के अष्टफलकीय संकरों में सामान्यतः तीन स्पिन अनुमत संक्रमण ν_1, ν_2 तथा ν_3 पाये जाते हैं, जिन्हें क्रमशः $^3A_{2g}$ से $\rightarrow {}^3T_{2g}$, $\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ तथा $\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ स्तरों तक के संक्रमण के रूप में निर्दिष्ट करते हैं[13]। Ni(II) के प्रस्तुत संकरों के इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रमों में भी मुख्यतः तीन-तीन बैंड प्राप्त हुए हैं, जिन्हें निम्नलिखित रूप से निर्दिष्ट किया जा सकता है :

संकर	ν_1	ν_2	ν_3 (cm^{-2} में)
Ni(II)-NTA-यूरेसिल	10640	17240	25000
Ni(II)-NTA-थाइमिन	10100	16660	25000

इनके अतिरिक्त इन संकरों में 14500 cm^{-1} के सन्निकट एक स्कंध (Shoulder) बैंड भी मिलता है, जिसे ν_2 द्विक के द्वितीय घटक के रूप में लिया जा सकता है, जो कि सम्भवतः या तो ^1E_g स्तर को संक्रमण होता है अथवा स्पिन-आर्बिट युग्मन के कारण उत्पन्न होता है।

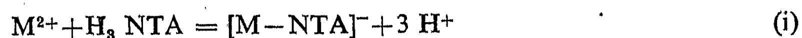
कोबाल्ट (II) के संकरों के चुम्बकीय आघूर्णों के मान निम्नलिखित हैं : Co(II)-NTA-यूरेसिल: μ_{eff}=3.40 B. M. तथा Co(II)-NTA-थाइमिन : μ_{eff}=2.91 B. M.। ये मान Co(II) के उच्च स्पिन वाले अष्टफलकीय संकरों में सामान्यतः पाये जाने वाले मानों से कुछ कम हैं, पर निम्न स्पिन के मानों से काफी अधिक हैं[14]। चुम्बकीय आघूर्णों का अवनमन सम्भवतः इन संकरों की द्विनाभिकीय प्रकृति के कारण है अथवा यह उच्चस्पिन निम्न स्पिन विनिमय (crossover) के कारण भी हो सकता है। Co(II) के अष्टफलकीय संकरों में भी तीन संक्रमण स्पिन अनुमत[13] होते हैं ($\nu_1 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$; $\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$, तथा $\nu_3 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$)। परन्तु इनमें से ν_2 संक्रमण सामान्यतः अति निर्बल होता है, जिससे यह Co(II) के संकरों में या तो एक स्कंध बैंड के रूप में आता है, अथवा कुछ में इसे प्रेक्षित नहीं किया जा सकता है। प्रस्तुत संकरों के इलेक्ट्रानीय स्पेक्ट्रम में प्राप्त बैंडों का निर्देश निम्नलिखित रूप से किया जा सकता है :

संकर	ν_1	ν_2	ν_3	C. T. (cm^{-1} में)
Co(II)-NTA-यूरेसिल	8330	17240(sh)	19610	25000
Co(II)-NTA-थाइमिन	8700	17850(sh)	19610	25610

इनके अतिरिक्त इन संकरों में 10,000 तथा 10870 cm^{-1} पर दो निर्बल स्पिन निरोधी (Spin forbidden) बैंड भी मिलते हैं।

जिंक (II) के संकर आशानुकूल प्रतिचुम्बकीय तथा रंगहीन हैं। अतः उनकी संरचना का अनुमान वैश्लेषिक आँकड़ों तथा अवरक्त स्पेक्ट्रमी अध्ययनों के आधार पर किया गया है।

इस प्रकार निष्कर्ष यह है कि ये सभी द्विनाभिकीय अष्टफलकीय मिश्रित लिगैंडों के संकर हैं। ऐसा प्रतीत होता है कि प्रथमतः सरल संकर यथा $[M-NTA]^-$ तथा $[M-Ur(OH)]$ अथवा $[M-Thy(OH)]$ निर्मित होते हैं, जो परस्पर सेतुबन्धी OH समूह के द्वारा संयुक्त होकर द्विनाभिकीय मिश्रित लिगैंड के संकर बना लेते हैं :



$$M^{2+}+H_3\,NTA = [M-NTA]^- + 3\,H^+ \qquad \text{(i)}$$



$$M^{2+}+Ur-H+OH^- = [M-Ur(OH)]+H^+ \qquad \text{(ii)}$$



$$[M-NTA]^- + [M-Ur(OH)] = [NTA-M-OH-M-Ur]^- \qquad \text{(iii)}$$

(इनमें H_3NTA, तथा Ur–H क्रमशः अवियोजित नाइट्राइलोट्राइऐसीटिक अम्ल तथा यूरेसिल अणुओं का प्रतिनिधित्व करते हैं, जो क्रमशः तीन तथा एक प्रोटान खोकर NTA^{3-} तथा Ur^- ऋणायन बना लेते हैं)।

इसी प्रकार थाइमिन निकाय की अभिक्रियाओं को भी व्यक्त कर सकते हैं।

निर्देश

1. सिगेल, एच० 'Metal ions in Biological Systems' Vol. 2 'Mixed ligand complexes' मार्सेल डेकर, इण्टरसाइंस, न्यूयार्क, 1973.
2. सिंह, एम० के० तथा श्रीवास्तव, एम० एन०, **जर्न० इनआर्ग० न्यूक्ल० केमि०** 1973, **35**, 2433.
3. वर्मा, एच० एस० तथा श्रीवास्तव एम० एन०, **जर्न० इनआर्ग० न्यूक्ल० केमि०**, 1975, **37**, 601.
4. सिंह, एम० के०, तिवारी, आर० सी० तथा श्रीवास्तव, एम० एन०, **विज्ञान परि० अनु० पत्रिका**, 1977, **20**, 377.

5. निगम, एन० बी०, सिन्हा, पी० सी० तथा श्रीवास्तव, एम० एन०, **इण्डि० जर्न० केमि०**, 1983, **22A**, 818.

6. निगम, एन० बी०, सिन्हा, पी० सी०, गुप्ता, मधु तथा श्रीवास्तव, एम० एन०, **इण्डि० जर्न० केमि०**, 1985, **24A**, 893.

7. गुप्ता, मधु तथा श्रीवास्तव, एम० एन०, **पालीहेड्रान**, 1985, **4**, 475.

8. फिगिस, बी० एन० तथा लेविस, जे०, "The Magnetochemistry of Complex Compounds" in "Modern Coordination Chemistry" सम्पादक लेविस तथा विल्किन्स, इन्टरसाइंस, न्यूयार्क, 1960.

9. बेलेमी, एल० जे०, "The Infrared spectra of complex molecules" तृतीय संस्करण चैपमैन तथा हाल, लन्दन, 1975.

10. राव, सी० एन० आर०, "Chemical Applications of Infrared spectroscopy" एकैडेमिक प्रेस, न्यूयार्क तथा लन्दन, 1963.

11. नाकामोटो, के० "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" द्वितीय संस्करण, विले-इन्टरसाइंस, न्यूयार्क, 1970.

12. काटो, एम०, जोनैसन, एच० बी० तथा फैनिंग, जे० सी०, केमि० रिव्यू०, 1964, 99.

13. लिवर, ए० बी० पी०, Inorganic Electronic Spectroscopy" एल्सिवियर, ऐम्सटर्डम-लन्दन-न्यूयार्क, 1968.

14. काटन, एफ० ए० तथा विल्किन्सन, जी०, "Advanced Inorganic Chemistry" तृतीय संस्करण, विले ईस्टर्न लिमिटेड, नई दिल्ली, 1979.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

जिंक (II), कैडमियम (II), मरकरी (II) एवं लेड (II) थायोडाइप्रोपियोनेट संकुल-संश्लेषण एवं अभिलक्षणन

ओ० पी० अग्रवाल, के० के० वर्मा तथा अंजली विग
रसायन विभाग, महर्षि दयानन्द विश्वविद्यालय, रोहतक

सारांश

Zn(II), Cd(II), Hg(II) एवं Pb(II) के 1 : 1 धातु थायोडाइप्रोपियोनेट संकुलों को टोसावस्था में प्राप्त कर तात्विक विश्लेषण एवं अवरक्त स्पेक्ट्रमी अध्ययनों द्वारा उनका अभिलक्षणन किया गया। सभी का संघटन $M[C_6H_8O_4S]$ ज्ञात हुआ। संकुलों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों से इस बात के स्पष्ट संकेत मिलते हैं कि सभी में दोनों ही कार्बोक्सिलेट समूह धातु आयनों से बंधित हैं। कैडमियम एवं मरकरी यौगिकों में 'सल्फर' दाता परमाणु के माध्यम से भी संकुलन के संकेत इन्हीं स्पेक्ट्रमी अध्ययनों से प्राप्त होते हैं। ऐसा लगता है कि इन दोनों संकुलों में TDPA (थायोडाइप्रोपियोनिक अम्ल) एक त्रिदन्तुर लिगैण्ड की भाँति व्यवहार करता है जबकि Zn(II) एवं Pd(II)संकुलों में यह एक द्विदन्तुर लिगैण्ड की ही भूमिका निभाता है।

Abstract

Thiodipropionate complexes of Zinc (II), Cadmium (II), Mercury (II) and Lead (II) : Synthesis and characterization. *By* O. P. Agrawal, K. K. Verma and Anjali Vig, Chemistry Department, Maharshi Dayanand University, Rohtak.

1 : 1 metal thiodipropionates of Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) have been isolate and charaterized by elemental analysis and infrared spectral studies. All of them are found to have the composition $M[C_6H_8O_4S]$. IR spectra of all these complexes reveal the involvement of both the carboxylate groups in bonding with the metal ions. In cases of Cd and Hg complexes, coordination through 'S' is also evidenced reflecting the tridentate behaviour of the ligand in these two compounds.

दो कार्बोक्सिलेट समूहों के 'कठोर' ऑक्सीजनों एवं एक 'मृदु' सल्फर की उपस्थिति के कारण थायोडाइप्रोपियोनिक अम्ल (TDPA) एक सम्भावित त्रिदन्तुर लिगैण्ड है। विलयन में यह अनेकों संक्रमण एवं गैर-संक्रमण धातुओं के साथ भिन्न-भिन्न स्टोइकियोमिति वाले संकुल बनाता है। सुजुकी एवं सहयोगियों[1] ने Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) एवं Pb(II) के साथ, सिंह एवं सहयोगियों[2] ने Cu(III) के साथ तथा बवेजा एवं सहयोगियों[3] ने V(IV) के साथ इसके संकुल पर शोध पत्र प्रकाशित किये हैं। परन्तु अब तक साहित्य में किसी भी थायोडाइप्रोपियोनेट संकुल के ठोसावस्था में विलगन की कोई भी सूचना उपलब्ध नहीं है। चूंकि सल्फर दाता परमाणु एवं कार्बोक्सिलेट समूहों की उपस्थिति के कारण कठोर एवं मृदु दोनों प्रकार के धातु आयनों से कई प्रकार से संकुल की क्षमता अम्ल में निहित है तथा संकुलों में जैविक सक्रियता भी सम्भावित है, अतः संकुलों को ठोसावस्था में प्राप्त कर अभिलक्षणित करना तथा जैविक सक्रियता सम्बन्धी परीक्षण करना उपयोगी समझा गया। इस शोधपत्र में *Zn*(II), Cd(II), Hg(II) एवं Pb(II) के 1 : 1 थायोडाइप्रोपियोनेट संकुलों के ऐसे ही अध्ययन वर्णित हैं। इन संकुलों का अभिलक्षणन तात्विक एवं अवरक्त स्पेक्ट्रमी विश्लेषणों द्वारा किया गया है।

प्रयोगात्मक

थायोडाइप्रोपियोनिक अम्ल ऐल्ड्रिच केमिकल कम्पनी, अमरीका का उत्पाद था तथा प्रयोग में लाने से पहले उसे पुनर्क्रिस्टलीकृत किया गया। अभिक्रिया के लिए धातुओं के ऐसीटेट यौगिकों का उपयोग किया गया। ये तथा प्रयुक्त होने वाले अन्य रसायन भी वैश्लेषिक कोटि के थे। विलायकों का विधिवत् शोधन तथा पुनर्आसवन कर लिया गया था।

संकुलों के अवरक्त स्पेक्ट्रम (4000-200 cm^{-1}) अभिलेख KBr गोलियों/न्यूजोल मल में पंजाब विश्वविद्यालय, चंडीगढ़ के रसायन विभाग से प्राप्त किये गये।

Zn(II), Cd(II) एवं Pd(II)–TDPA संकुलों का संश्लेषण

इन संकुलों का संश्लेषण निम्नलिखित विधि से किया गया : धातु ऐसीटेट के 0.01 मोल को लगभग 50 मि० ली० मेथेनॉल में घोला गया गया और फिर उसमें TDPA के 0.01 मोल मेथेनॉली विलयन को विलोड़न करते हुए मिलाया गया। इस मिश्रण को लगभग आधा घंटे तक हिलाया गया जिसके फलस्वरूप एक सफेद उत्पाद अवक्षेपित हुआ। इसे छान कर मेथेनॉल से धोया गया ताकि शेष बचे अभिकर्मक उस पर लगे न रह जाएं। अन्ततः उसे ईथर से धो कर निर्वात में फ्यूज हुए $CaCl_2$ के ऊपर सुखा लिया गया। Zn, Cd एवं Hg संकुलों की प्राप्ति एवं उनके गलनांक क्रमशः इस प्रकार थे : 95%, >250° (अपघटन); 70%, >85° (अपघटन); 92%, >250° (अपघटन)

Hg(II)–TDPA संकुल का संश्लेषण :

मरक्यूरिक ऐसीटेट के 0.01 मोल को लगभग 50 मि० ली० आसुत जल में घोला गया। TDPA के 0.01 मोल जलीय विलयन को निरन्तर विलोड़ित करते हुए उसमें उपर्युक्त धातु विलयन

को बूंद-बूंद मिलाया गया। जब सारा मरक्युरिक ऐसीटेट मिला दिया गया, उसके बाद भी मिश्रण को लगभग आधा घंटे तक विलोड़ित किया जाता रहा जिसके फलस्वरूप एक सफेद संकुल अवक्षेपित हो गया। इस उत्पाद को छान कर अलग किया गया और फिर शेष बचे अभिकर्मकों को अलग करने के लिए जल से कई बार धोया गया। इसके बाद इसे मेथेनॉल से तथा अन्ततः ईथर से धोया गया। तत्पश्चात्, संकुल को निर्वात में फ्यूज हुए $CaCl_2$ के ऊपर सुखा लिया गया। प्राप्ति 93% रही तथा गलनांक ~160° (अपघटन) निर्धारित हुआ।

तत्वों का आकलन :

संकुलों को नाइट्रिक अम्ल से अपघटित करने के पश्चात् Zn(II) का जिंक अमोनियम फॉस्फेट के रूप में[5a], Cd(II) का कैडमियम अमोनियम फॉस्फेट के रूप में[5b], Pb(II) का लेड सल्फेट[5c] के रूप में तथा Hg(II) का मरक्यूरिक सल्फाइड[5d] के रूप में ग्रैविमितीय विधि से आकलन किया गया। सल्फर का आकलन बेरियम सल्फेट[5e] के रूप में इसी प्रकार किया गया और इसके लिये पहले संकुलों को सोडियम कार्बोनेट एवं सोडियम परॉक्साइड की सहायता से अपघटित कर लिया गया। संकुलों के कार्बन एवं हाइड्रोजन अंशों का आकलन रीजनल सोफिस्टिकेटेड इन्स्ट्रमेन्टेशन सेन्टर, चंडीगढ़ में माइक्रो-वैश्लेषिक विधि द्वारा CARLO ERBA मॉडल 1106 यन्त्र द्वारा कराया गया। विश्लेषण परिणाम सारणी 1 में दिये गये हैं।

सारणी 1

संकुलों के विश्लेषण से प्राप्त तत्वों का प्रतिशत–प्राप्त (परिकलित)

संकुल	C	H	S	धातु
$Zn[C_6 H_8 O_4 S]$	30.47	3.24	16.86	26.48
	(29.83)	(3.31)	(13.26)	(27.09)
$Cd[C_6 H_8 O_4 S]$	22.61	3.00	10.85	37.00
	(24.96)	(2.77)	(11.09)	(38.98)
$Hg[C_6 H_8 O_4 S]$	16.04	1.80	11.75	51.20
	(19.12)	(2.12)	(8.49)	(53.27)
$Pb[C_6 H_8 O_4 S]$	18.46	1.96	6.33	53.92
	(18.79)	(2.09)	(8.35)	(54.07)

परिणाम तथा विवेचना

तत्वों के वैश्लेषिक आँकड़ों से स्पष्ट है कि सभी संकुलों का आनुभविक सूत्र $M[C_6 H_8 O_4 S]$ है। संकुलों में बँधता सम्बन्धी संकेत उनके अवरक्त स्पेक्ट्रमों से प्राप्त किये गये। TDPA एवं संकुलों

की महत्वपूर्ण अवरक्त आवृत्तियाँ सारणी 2 में संकलित हैं। इन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन से निम्नलिखित निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं—

TDPA का संगुणित OH तनन (stretching) बैंड (~3400 cm^{-1}) इन सभी थायोडाइ-प्रोपियोनेटों में लुप्त हो जाता है। इससे संकेत मिलता है कि संकुलों में TDPA के दोनों ही —COOH समूह धातु आयन से बंधित हो जाते हैं। सभी TDPA संकुलों में मुक्त —COOH समूहों की अनुपस्थिति की रासायनिक पुष्टि भी संकुलों के जलीय निलम्बन के NaOH की सहायता से अनुमापन द्वारा की गई।

मुक्त अम्ल में दो COO समूह हैं और इसीलिए इनमें से प्रत्येक के असममित एवं सममित कम्पनों से उत्पन्न कुल चार बैंड सम्भावित हैं, परन्तु अम्ल के अवरक्त स्पेक्ट्रम में केवल दो बैंड 1690 cm^{-1} (ν असममित) और 1430 cm^{-1} (ν सममित) पर दिखाई देते हैं। लगता है कि ऐसा दोनों COO समूहों के एक प्रकार के बैंडों के आपस में मिल जाने (ओवरलैपिंग) के कारण होता है। ये बैंड थायोमैलिक अम्ल[6], सिस्टी-इन[7], EDTA[8], मैलोनिक अम्ल[9] तथा टार्टरिक अम्ल[10] में भी दिखाई पड़ते हैं। संकुलों के स्पेक्ट्रमों में ν असममित बैंडों के क्षेत्र में व्यापक परिवर्तन हो जाता है और यह एक बार फिर संकुलों में इन दोनों समूहों के धातु आयनों से बंधित हो जाने की पुष्टि करता है। मुक्त अम्ल का 1690 cm^{-1} वाला बैंड Zn(II), Cd(II) एवं Hg(II) संकुलों में क्रमशः 1460, 1580 एवं 1590 cm^{-1} के निम्नतर आवृत्तियों वाले क्षेत्रों में स्थानान्तरित हो जाता है (देखिये सारणी 2); Pb(II) में तो यह पूरी तरह से लुप्त हो जाता है। 1430 cm^{-1} वाला ν सममित बैंड भी धातु आयनों के इसी क्रम में 1415, 1390, 1390 एवं 1415 cm^{-1} के क्षेत्रों में स्थानान्तरित हो जाता है। सममित $\nu\left(-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}\right)$ आवृति में यह ह्रास सम्भवतः धातु आयनों के साथ कार्बोक्सिलेट समूहों की अन्योन्य क्रिया की आपेक्षिक प्रबलता का द्योतक है। इससे $Zn > Cd \geqslant Hg$ का क्रम सूचित होता है। स्मरणीय है कि धातु-थायोमैलेटों के संदर्भ में पाटिल एवं कृष्णन[6] ने ऐसी ही व्याख्या दी है। यहाँ Pb(II) संकुल की आवृत्ति का Zn(II) संकुल के बराबर होना अनपेक्षित है। साहित्य[11] के आधार पर संकुलों के स्पेक्ट्रम के ~350 cm^{-1} बैंड को $\nu_{(M-O)}$ के लिए निर्दिष्ट किया गया है।

अवरक्त स्पेक्ट्रमों से धातु–TDPA संकुलों में दोनों कार्बोक्सिलेट समूहों के संकुलन के साथ ही ν_{C-S} तनन कम्पन विधा से कुछ अन्य सूचनायें भी मिलती हैं। TDPA का 662 cm^{-1} का यह बैंड Cd एवं Hg संकुलों में क्रमशः 625 तथा 640 cm^{-1} पर स्थानान्तरित हो जाता है, जबकि Zn एवं Pb संकुलों में इसका स्थानान्तरण अत्यन्त नगण्य सा ही होता है। इससे संकेत मिलता है कि Zn एवं Pb संकुलों में $>\!S$, दाता परमाणु की भूमिका नहीं निभाता यद्यपि अन्य दो संकुलों में सम्भवतः ऐसा होता है। तात्पर्य यह कि Cd एवं Hg संकुलों में TDPA एक त्रिदन्तुर लिगैण्ड की भाँति व्यवहार करता है। यह अनपेक्षित है कि Hg की भाँति भारी तत्व होने के बावजूद अपने संकुल में Pb और S के मध्य बंधता का संकेत नहीं मिलता।

सारणी 2

TDPA एवं संकुलों की महत्वपूर्ण अवरक्त आवृत्तियाँ (cm^{-1})

TDPA	$Zn[C_6 H_8 O_4 S]$	$Cd[C_6 H_8 O_4 S]$	$Hg[C_6 H_8 O_4 S]$	$Pb[C_6 H_8 O_4 S]$	निर्दिष्ट
~3400-3000 mb	—	—	—	—	संगुणित OH तनन
1690 vs	1460 sb	1580 sb	1590 s		असममित COO तनन
1430 s	1415 m	1390 mb	1390 m	1415 s	सममित COO तनन
1255 s	1235 w	1215 s	1235 s	1230 s	CH_2 वैगिंग एवं ट्विस्ट
1199 s	1210 s		1215 m	1205 m	
1152 s	1200 m				
	1170 m				
1050 w	1140 w	1145 m	1145 s	1130 m	C-C श्रंखला कम्पन
1009 w	1050 w	1050 w	1055 w	1055 m	
925 mb	1030 w	1025 m		1020 m	
785 s	720 s	750 vw	690 s	745 w	CH_2 रॉकिंग
770 s	700 s	700 vw		695 w	
735 m	665 w	680 w		685 s	
662 m	662 w, sh	625 m	640 m	660 m	C-S तनन
	392 m	355 vw	375 vw	348 m	ν_{M-O}
	312 m	310 vw	320 vw	315 w	

s=प्रबल, m=मध्यम, w=दुर्बल, v=अति, b=चौड़ा, sh=शोल्डर

उपर्युक्त सभी धातु-TDPA संकुलों की सामान्य विलायकों में विलयशीलता लगभग नगण्य सी है। अतः अणु भार मापन, चालकता मापन, प्रोटॉन चुम्बकीय अनुनाद एवं प्रतिजैविक सक्रियता सम्बन्धी अध्ययन नहीं किये जा सके।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकगण रसायन विभाग पंजाब विश्वविद्यालय एवं रीजनल सोफिस्टीकेटेड इन्स्ट्रमेन्टेशन सेन्टर, चंडीगढ़ के प्रति क्रमशः C, H तात्विक विश्लेषणों एवं अवरक्त स्पेक्ट्रमों के लिये आभार प्रदर्शित करते हैं।

निर्देश

1. काइनोसुके सुजुकी, करकाई चीको, शिगुरु मोरी तथा मामासाकी का जुओ, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, **30**, 167.

2. सिंह, ए०, कालरा, एच० एल०, दुबे, एस०एन० तथा पुरी, डी०एम०, Acta Ciencia Indica, 1978, **4-4**, 35.

3. बवेजा, आर० के०, दुबे, एस० एन० तथा पुरी, डी० एम०, Acta Ciencia Indica, 1980, **VI C-2**, 67.

4. कृष्णा दे, Science Reporter, मार्च 1986, 154.

5. वोगेल, ए० आई०, A Textbook of Quantitative Inorg. Analysis, ई०एल० बी० एस० तथा लांग मैन्स (तीसरा संस्करण) 1973 (लन्दन), (a) पृ० 532 (b) पृ० 493 (c) पृ० 482 (d) पृ० 486 (e) पृ० 462.

6. पाटिल, पी० आर० तथा कृष्णन, वी०, J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, **40**, **1255**.

7. शिदो, एच० तथा ब्राउन, टी० एल०, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 1904.

8. मॉरिस, एम० एल० तथा बुश, डी० एच०, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 5178.

9. श्मेज, एम० एल०, नाकागोवा, आई०, मिजुशीमा, एस० आइ० तथा क्वागलियानो, जे० वी०, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 289.

10. बोलार्ड, जे०, J. Chem. Phys. 1965, **62**, 898.

11. नाकामोटो, के०, Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds, वाइली इन्टर साइंस, न्यूयॉर्क, 1970.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

कोबाल्ट (II)-डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड संकुल का रासायनिक और जैव-रासायनिक अध्ययन

ए० वी० त्रिवेदी तथा के० एस० पित्रे
रसायन विभाग, सागर विश्वविद्यालय, सागर

सारांश

डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड (एन्टीहिस्टामिनिक औषधि) का कोबाल्ट (II) के साथ संकुलीकरण व्यवहार का अध्ययन विलयन तथा ठोस अवस्था में किया गया। तत्व परीक्षण, चालकता, चुम्बकीय और स्पेक्ट्रमिकीय अध्ययन के बाद ठोस संकुल की संरचना [Co (डाइफिन हाइड्रामिन)$_2$]H_2O निकाली गई। विलयन अवस्था में धातु-लीगेंड आकर्षण का अध्ययन पोलैरोग्राफी विधि द्वारा 25° से० और 35° से० और 1.0 मो० (KCl) आयनिक शक्ति पर किया गया है। विन्दुपाती पारद इलेक्ट्रोड पर संकुलों का अपचयन उत्क्रमणीय और विसरण द्वारा नियंत्रित था। स्थायित्व स्थिरांक और उष्मागतिक फलनों की गणना की गई। उष्मागतिक फलनों के मान क्रमशः $\triangle S=9.23$ कैलो/डिग्री/मोल, $\triangle H=-7.56$ कि० कैलोरी/मोल हिस्टामिन के लिए तथा $\triangle S=25.74$ कैलोरी/डिग्री/मोल और $\triangle H=-1.26$ कि० कैलोरी/मोल डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड के लिए निकाले गए हैं।

संकुल की एन्टीहिस्टामिनिक प्रवृत्ति देखने के लिए गिनी सुअर की आंत (इलियम) और एरासोलीकृत गिनी सुअर प्रयुक्त किए गए। संकुल शुद्ध औषधि से अधिक प्रभावकारी पाया गया है। **बैसिलस प्यूमिलस, बाइब्रिओ कोलाराड, स्टैफलोकोकस आरिअस और स्यूडोमोनास मैन्जीफेराई** बैक्टीरिया तथा **ए फ्यूमीगेटस** और **क्यासो स्पोरियम** फफूंदी, सूक्ष्मजीवों के प्रति संकुल की सक्रियता का निरीक्षण रेपर की विधि द्वारा किया गया।

Abstract

Chemical and biological studies on Co(II) diphenhydramine hydrochloride complex. *By* A. V. Trivedi and K. S. Pitre, Electrochemical Laboratory, Department of Chemistry, Sagar University, SAGAR.

Diphenhydramine hydrochloride (an antihistaminic agent) has been used to study its complex forming behaviour with Co(II) ion both in solid and in aqueous phase. On the basis of elemental analysis, molar conductance, magnetic and spectra data the probable structure of the solid complex has been worked out as [Co(diphenhydramine)$_2$] H_2O. The metal ligand interaction in aqueous medium have been studied polarographically at 25°C and 35°C and at an ionic strength $\mu=1.0$ M(KCl). The reduction of the complexes at d. m. e. was found to be reversible and diffusion controlled. The observed polarographic data, on Deford and Humes treatment revealed the formation of two complexes with both histamins and diphenhydramine hydrochloride ligands. Thermodynamic parameters $\triangle S=9.23$ cal/deg/mole $\triangle H=-7.56$ Kcal/mole for histamine and $\triangle S=25.74$ cal/deg/mole $\triangle H=-1.26$K cal/mole for diphenydramine hydrochloride have been calculated.

Microbiological study on the complex was made against various bacteria and fungi using Raper method. It has been observed that complex shows a remarkable toxic effect against becteria and fungi under study.

Guinea pig ileum and aerosolised guinea pigs were used for the antihistaminic screening on solid complex. The drug metal complex was found more effective than pure drug.

उपसहसंयोजक संकुलों का जैव-रासायनिक, भैषजिक और औषधीय महत्व प्रकाशित किया जा चुका है[1-12] इसके पूर्व हम-[13], क्लोरफेनिरामिन मेलीएट के कापर (II) संकुल का विभिन्न रूपों में, जैसे जैवरासायनिक, भैषजिक, भौतिकरासायनिक आदि रूपों में अध्ययन कर चुके हैं। संकुल में विशिष्ट एन्टीहिस्टामिनिक गुण प्राप्त हुआ था। हमारी प्रयोगशाला में हो रहे शोधकार्य के तारतम्य में प्रस्तुत सूचना में लेखकों ने डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड और Co(II) की संकुलन प्रवृत्ति का अध्ययन किया है एवं पोलैरोग्राफिक, तत्व परीक्षण, चालकता, चुम्बकीय, स्पेट्रमिकीय, फारमाकोलोजिक और सूक्ष्म-जैव रासायनिक प्रयोगों के परिणाम सूचित किए गए हैं।

प्रयोगात्मक

वैश्लेषिक कोटि के रसायन तथा आसुत विलायक संपूर्ण अध्ययन में प्रयुक्त किए गए हैं।

साम्य अध्ययन

धातु, लीगैंड और पोटेशियम क्लोराइड के मानक विलयन इन पदार्थों की यथेष्ट मात्रा को दो बार आसुत किये जल में घोलकर तैयार किया गया। सभी पोलैरोग्राम स्वचलित पेन रिकार्डिंग सी० आई० सी० (बड़ौदा) पर अंकित किए गए। पारद स्तंभ की 43 से० मी० प्रभावकारी ऊँचाई तथा 1 मो० KCl विलयन में केशिका का विवरण इस प्रकार है : $t=3.0$ सेकेंड/बूंद $m=2.373$ मि० ग्राम/सेकेंड ($m^{2/3}\,t^{1/6}=2.136$ मि० ग्राम$^{2/3}$ सेकेण्ड$^{-1/2}$)। पी० एच मान निर्धारण के लिए एलिकी

डिजिटल पी-एच मापी (माडल LI—120) प्रयुक्त किया गया। सभी प्रयोग 6.4 ± 0.02 पी-एच पर किए गए तथा पी-एच मान स्थिर बनाये रखने के लिए तनु $HCl/NaOH$ प्रयुक्त किया गया। आयनिक शक्ति को KCl की आवश्यक मात्रा डाल कर $\mu = 1.0$ पर स्थिर रखा गया। सभी प्रेक्षण दो तापों 25° से० और 35° से० पर स्थिर ताप-कुण्ड का उपयोग करके लिए गए।

ठोस संकुल का पृथक्करण और भौतिकीय-रासायनिक अध्ययन

एक मोल कोबाल्ट ऐसीटेट तथा दो मोल लीगैंड का एथिल ऐल्कोहल में अलग-अलग घोल बनाकर घोलों को प्रतिस्पन्दन फ्लास्क में स्थानांतरित किया गया और दोनों घोलों के मिश्रण को करीब एक घण्टे प्रतिस्पंदित किया गया। प्राप्त हुए अवक्षेप को छानकर, धोकर सुखा लिया गया (प्राप्ति लगभग 40%)।

लीगैंड और इसके संकुल का अवरक्त स्पेक्ट्रम, पर्किन-एल्मर (मॉडल 379) अवरक्त स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी द्वारा 4000-400 सेमी$^{-1}$ क्षेत्र में **KBr** पेलेट का उपयोग करके अंकित किया गया। पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमीय प्रकाशमापी माडल सिमाडजु (190) के द्वारा प्रतिबिम्ब स्पेक्ट्रम अंकित किया गया। चुम्बकीय अध्ययन के लिए कमरे के ताप (27° से०) पर गोय की विधि प्रयुक्त हुई। एलिको सी० एम० 82 टी० प्रकार के चालकतामापी द्वारा संकुल के 10^{-3} मो० डी० एम० एफ० विलयन की चालकता मापी गई।

सूक्ष्म जैवरासायनिक अध्ययन

ठोस संकुल की सक्रियता **बैसिलस प्यूमिलस, वाइब्रिओ कोलाराई, स्टैफ्लोकोकस अरिअल, स्यूडोमोनास मैंजीफेराई बैक्टीरिया** तथा **ए० फ्यूमीगेटस** एवं **क्रयासोस्पोरियम** फफूंदी सूक्ष्मजीवों के प्रति रेपर[14] की विधि द्वारा देखी गई।

प्रयोगों को तीन बार दोहराकर प्रेक्षण लिए गए हैं। परिणामों की तुलना बैक्टीरिया तथा फफूंदियों के लिए मानक क्रमशः स्ट्रेप्टोमाइसिन और कार्बेन्डाजिन के साथ की गई है। प्रतिशत रुकावट निम्नलिखित समीकरण से निकाली गई।

$$\text{रुकावट} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100$$

जहाँ α और β क्रमशः बैक्टीरिया की बाढ़ तथा फफूंदी की कालोनी नियंत्रण और अभिकृत तश्तरी में दिखाते हैं।

एन्टीहिस्टामिनिक तीव्रता

संकुल की एन्टीहिस्टामिनिक तीव्रता का अध्ययन जैव निकाय के अन्दर और बाहर निम्न विधियों के प्रयोग द्वारा किया गया है[16–18]।

(अ) **एरासोलीकृत गिनी सुअरों के द्वारा (जैव निकाय में)** : प्रयोग गिनी सुअर के विभिन्न समूह में किया गया। प्रत्येक में दो जानवर थे। गिनी सुअर को सर्वप्रथम तौला गया और हिस्टामिन एरासोल के प्रति उनकी सक्रियता देखी गई। सभी जानवरों ने धनात्मक व्यवहार किया। जानवरों को करीब एक घण्टे विश्राम देकर उनको औषधि और संकुल इन्ट्रापेरिटोरियल विधि द्वारा दिया गया।

(ब) **गिनी सुअर की आंत के ऊपर प्रयोग** : गिनी सुअर की हत्या करके उसकी आंत निकाली गई तथा 3 सेमी लम्बे आंत के टुकड़े पर 3 माइक्रोग्राम हिस्टामिन के द्वारा टायरोड लवण विलयन में 37 ± 1 से० पर कायमोग्राफ द्वारा खिंचाव नापा गया। हिस्टामिन के साथ खिंचाव अंकित करने के बाद मांसपेशी भाग को धोकर ताजा टायरोड लवण विलयन अंग-कुण्ड में भरा गया। औषधि तथा इसके संकुल से अभिकृत करने के दो मिनट बाद हिस्टामिन का प्रभाव देखा गया। प्रत्येक खिंचाव 30 सेकेण्ड तक अंकित किए गए।

परिणाम तथा विवेचना

कोबाल्ट (II) के साथ डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड के और हिस्टामिन के स्थायित्व स्थिरांकों और उष्मागतिक फलनों को **सारणी** 1 में दर्शाया गया है। पोटेशियम क्लोराइड आधारी विद्युतअपघट्य की उपस्थिति में कोबाल्ट (II) तथा इसके संकुलों ने सुस्पष्ट उत्क्रमणीय दो इलेक्ट्रान अपचयन तरंग प्रदान की। id विपक्ष $\sqrt{}$(hcoor) के रैखिक अनुरेख सूचित करते हैं कि अपचयन की प्रकृति विसरण द्वारा नियन्त्रित है। प्रत्येक पोलैरौग्राम का log id/id−i विपक्ष Ede आरेख रैखिक था और उसका ढाल 31 ± 1 mv या जिससे इलेक्ट्रोड प्रक्रम की उत्क्रमणीयता सूचित होती है। प्रत्येक दशा में लिगैंड सान्द्रता बढ़ाने से कोबाल्ट (II) का अर्द्धतरंग विभव अधिक ऋणात्मक हो गया। इससे धातु के साथ लीगैंडों का संकर निर्माण सूचित होता है। $-E_{1/2}$ विपक्ष log cx के अनुरेखों से वक्र रेखायें मिलीं जिससे क्रमबद्ध संकर निर्माण सूचित होता है। प्राप्त पोलैरोग्राफी आंकड़ों से संकरों का संघटन तथा उनके स्थायित्व स्थिरांकों की गणना डिफोर्ड और ह्यूम[19] की विधि द्वारा की गई।

एन्ट्रापी, मुक्त ऊर्जा तथा एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना मानक समीकरणों[20] द्वारा की गई। कोबाल्ट (II)–हिस्टामिन संकरों के लिए एन्ट्रापी ($\triangle S$) के अधिक धनात्मक तथा एन्थैल्पी ($\triangle H$) के अधिक ऋणात्मक मान इन फलनों का संकुल निर्माण में महत्वपूर्ण योगदान सूचित करते हैं। फलन यह भी सूचित करते हैं (सारणी 1) कि डाइफेनहाइड्रामिन संकरों ने सिर्फ एन्ट्रापी से स्थायित्व प्राप्त किया है।

वैश्लैषिक आंकड़े कोबाल्ट (II)-डाइफेनहाइड्रामिन ठोस संकुल की 1:2 (धातु:लीगैंड) स्टाइ-कियोमीटरी सूचित करते हैं। ठोस संकुल की डी० एम० एफ० विलयन में निम्न मोलर चालकता (4.9 ओम$^{-1}$ सेमी^{2} मोल$^{-1}$) अनविद्युतअपघट्य प्रकृति[21] सूचित करती है। गुलाबी रंग का संकर जल तथा ध्रुवीय विलायकों में कम विलयशील तथा डी० एम० एफ० में विलयशील पाया गया। कमरे के तापमान (27° से०) पर चुम्बकीय आघूर्ण का मान 1.84 बोर मेगनेटान पाया गया जिससे संकुल में एक अयुग्मित इलेक्ट्रान सूचित होता है[22]।

सारणी 1

कोबाल्ट (II) के हिस्टामिन और हाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोरोइड संकरों का स्थायित्व स्थिरांक और उष्मागतिक फलन

आयनिक शक्ति $\mu=1.0$ मो० (KCl) पी-एच$=6.4\pm0.02$

लीगैंड	$\log\beta_{10}$	$\log\beta_{20}$	$\log k_{st}$	$-\Delta^\circ G$ कि० कैलोरी/मोल	ΔS कैलोरी/डिग्री/मोल	ΔN कि० कैलोरी/मोल
हिस्टामिन*	4.91**	7.56	7.56	10.31	9.23	−7.56
	4.84	7.38	7.38	10.40		
डाइफेन हाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड	3.40	6.55	6.55	8.93	25.74	−1.26
	3.29	6.52	6.52	9.19		

*हिस्टामिन के संकरों का अध्ययन 6.2 ± 0.02 पी-एच पर किया गया है।

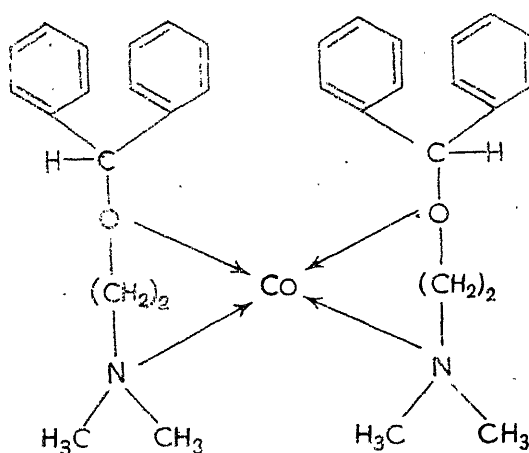
**ऊपर के आंकड़े 25° से० तथा नीचे के 35° से० ताप पर हैं।

संकुल के इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रम में अधिक ऊर्जा स्तर पर एक चार्जट्रांसफर बैंड मिलता है। 530 नेनो मी० और 672 नेनो मी० पर अवशोषण क्रमशः $2A1g\rightarrow2Eg$ तथा $2A1g\rightarrow2B1g$ अवस्थान निरूपित करते हैं[23]।

कुछ महत्वपूर्ण अवरक्त बैंड उनके निरूपण के साथ सारणी 2 में दर्शाये गये हैं। $-N(CH_3)_2\cdot HCl$ में उपस्थित C—N तनित कम्पन बैंड़ (2550 से० मी०$^{-1}$) की तीव्रता में कमी एवँ बैंड का कम आवृति की ओर जाना डाइमेथिल नाइट्रोजन से उपसह-संयोजन दर्शाता है[24]। लीगैंड के अवरक्त स्पेक्ट्रम में 1119 सेमी$^{-1}$ पर बैंड (C—OC) खिंचाव के कारण मिलता है जो संकुल के स्पेक्ट्रम में कम तीव्रता का है तथा एक कम चौड़ा बैंड 1050 सेमी$^{-1}$ पर मिलता है, जो धातु लीगैंड़ का (C—OC), ग्रुप की आक्सीजन के साथ उपसह-संयोजक बन्ध दिखाता है।[24] संकुल के स्पेक्ट्रम में 3550 सेमी$^{-1}$ और 1630 सेमी$^{-1}$ पर बैंड क्रिस्टलीकरण जल दिखाते हैं,[25,26]

उपर्युक्त अध्ययनों के आधार पर संकुल की संरचना प्रस्तावित की गई है वह पृष्ठ 46 पर अंकित है।

सूक्ष्म जैवरासायनिक प्रयोगों से प्राप्त परिणाम सारणी 3 में दर्शाये गये हैं, प्राप्त आंकड़ों से ज्ञात होता है कि संकुल जीवाणु और फफूंदी के प्रति विषैली सक्रियता दिखलाता है।



सारणी 2

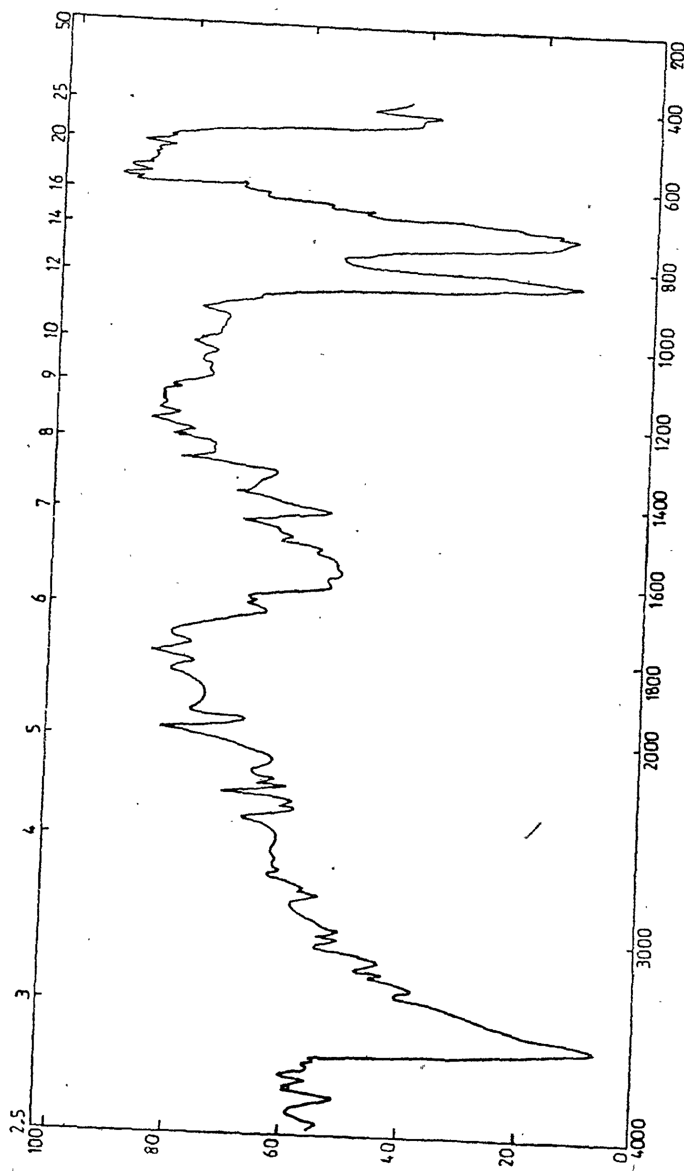
महत्वपूर्ण अवरक्त बैंड़ और उनका निरूपण

लीगैंड़		संकुल	
बैंड़ सेमी$^{-1}$	निरूपण	बैंड़ सेमी$^{-1}$	निरूपण
3000—3100 मध्यम	चक्रीय CH तनाव	3550 तीव्र चौड़ा	H_2O
		3000-2950 मध्यम	νCH
2550 तीव्र	$-N.(CH_3)_1.HCl$	2450 मध्यम	$-N(CH_8)_2.CH^l$
		1630	H_2O
1472 मध्यम	CH_2 झुकाव	1470 मध्यम	CH_2 झुकाव
1372 मध्यम	CH_3 झुकाव	1400 मध्यम	CH_3 झुकाव
1119 तीव्र	$\nu C-OC$	1050-1100 चौड़ा	$\nu C-OC$

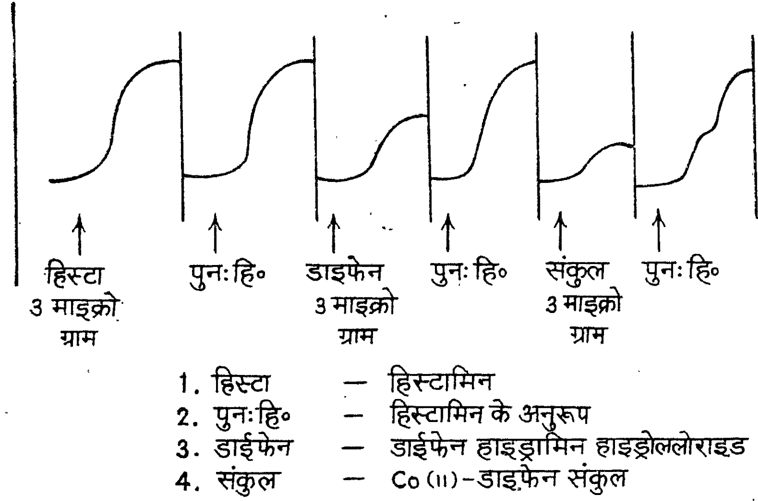
संकुल का एन्टीहिस्टामिनिक गुण

भैषजिक प्रयोगों से प्राप्त आंकड़े सारणी 4 और चित्र 2 में दर्शाये गये हैं ।

चित्र 2 से स्पष्ट है कि शुद्ध औषधि की तुलना में संकुल हिस्टामिन द्वारा मांशपेशी में उत्पन्न संकुचन को अधिक प्रभावकारी ढंग से रोकता है । प्राप्त प्रायोगिक आंकड़ों से सूचित होता है कि संकुल हिस्टामिन के प्रभाव में 68% विरोध उत्पन्न करता है जबकि शुद्ध डाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड सिर्फ 53% विरोध करता है । यह प्रयोग संकुल की हिस्टामिन के प्रति शुद्ध औषधि से अधिक प्रति-रोधक क्षमता सूचित करता है ।



चित्र 1 संकुल का अवरक्त स्पेक्ट्रम



चित्र 2

लेखक द्वय धातु औषधि संकुल के इस प्रभावकारी गुण का कारण धातु, हिस्टामिन और डाइफेन-हाइड्रामिन के बीच मिश्रित संकुल के निर्माण को मानते हैं क्योंकि इस प्रकार के मिश्रित संकुल प्राकृतिक रूप से विलयन में बनते हैं।

सारणी 3

संकुल की सूक्ष्मजीवों के प्रति सक्रियता

क्रमांक	प्रायोगिक सूक्ष्मजीव	रुकावट परिधि (मि० मी०)* प्रायोगिक सूक्ष्मजीव	नियंत्रण	%रुकावट
1.	वैक्टीरिया	—	स्ट्रेप्टोमाइसिन	
	अ. बैसिलस प्यूमिलस	—	26	—
	बी० बाइब्रिओ कोलाराई	15	24	37.50
	स. स्टीफलोकोकस आरिअस	9	30	70.00
	द. स्यूडोमोनास मैंन्जीफेराई	13	28	53.57
2.	फफूंदी		कार्बेंडाजिन	
	अ. ए फ्यूमीगेटस	19	25	24.00
	ब. क्रयासो स्पोरियम	21	31	32.25

*परिधि फिल्टर पत्र के व्यास 6 (मि० मी०) को मिलाकर

सारणी 4

शुद्ध औषधि तथा इसके संकुल का एरासोलीकृत गिनी सुअरों के ऊपर प्रयोग

क्रमांक	"अस्थमा" उत्पन्न होने के लिए सेकेण्ड में लिया गया समय			
	हाइफेनहाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड		कोबाल्ट (II)—डाइफेन हाइड्रामिन हाइड्रोक्लोराइड संकुल	
	अभिकृत	अनभिकृत	अभिकृत	अनभिकृत
1.	74	7	112	11
2.	82	9	109	7
3.	81	10	107	9
मध्यमान	79	8.67	109.33	9

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकद्वय में से एक (ए० वी० त्रिवेदी) भारतीय आयुर्विज्ञान अनुसंधान परिषद् को शोध छात्र-वृत्ति प्रदान करने हेतु तथा दोनों लेखक डा० हरिसिंह गौर विश्वविद्यालय के रसायन विभाग तथा भैषजिक विभाग के विभागाध्यक्षों के प्रति प्रयोगशाला सुविधाएं प्रदान करने हेतु आभार व्यक्त करते हैं।

निर्देश

1. विलियम, डी० आर० 'केमि० रिव्यू०' 1972, **72**, 203.
2. सिगल, एच० 'एन्गे० केमि०' 1975, **14** (**6**), 394.
3. सिगल, एच० 'मेटल आयन्स इन बायलोजिकल सिस्टम्स,' मार्सेल डेकर इन न्यूयार्क, 1973 **2**.
4. विलियम्स, आर० जे० पी० 'रोय इनस केमि० रिव्यू० 1968, **13**.
5. विलियम्स, डी० आर० 'दी मेटल आफ लाइफ,' वान नोस्ट्रेंड, लंदन, 1971.
6. चुबर्ट, जे० 'साई० अमे०' 1966, **40** (**5**), 214.
7. सेवन, एम० जे० तथा जोनसन, 'मेटल बाईंडिग इन मेडिसिन, लिपिनकोट क० फिलेडेफिया, 1960, **9**.
8. डायर, एफ० पी० तथा मैलर, 'कीलेटिंग एजेंट एण्ड मेटल कीलेट्स' एकाडेमिक प्रेस लंदन, 1964 383.

9. किसचर, एस० 'जन० मेडि० केमि०' 1966, **9**, 369.

10. प्रधान, एस० तथा रामाराव, 'जर्न० इंडि० केमि० सोसा०, 1977, **54**,1 36.

11. खरे, ए० वी०, गौतम, आर० के० तथा श्रीवास्तव, ओ० पी०, 'जर्न इंडि० केमि० सोसा०' 1986, 63, 660.

12. सिंगल, एच० 'मेटल आयनस इन बायलोजिकल सिस्टम्स,' मार्सेलडेकर इन न्यूयोर्क, **14**.

13. त्रिवेदी, ए० वी० तथा पित्रे, के० एस०, 'इंडियन कौंसिल आफ केमिस्ट की आठवीं सभा' (तिरूपति) 1988 पृष्ठ **20**, क्रमांक **35**.

14. रेपर, के० बी० तथा अलैकजेंडर, 'कोगहिल जन० बैक्टरिओ,' 1944, **48**, 693.

15. रमेश कुमार, गिरी, जी० तथा निजामुद्दीन, 'जर्न० इंडि० केमि० सोसा०', 1988, **65**, 571.

16. टर्नर, ए० आर० 'स्क्रीनिग मेथड इन फारमाकोलोजी' एकाडेमिक प्रेस न्यूयार्क, 1965 214.

17. फारमाकोलोजी मेनुअल, एम० बी० बी० एस० कोर्स बनारस हिन्दू विश्वविद्यालय, 1977 155.

18. घोष, एम० एन० 'फनडामेंटल आफ एक्सपेरी० फारमोकोलोजी,' साइंटिफिक बुक एजेंसी कलकत्ता, 1984, 61.

19. डिफोर्ड, डी० डी० तथा ह्यू म, डी० एन० 'जर्न० अमे० सोसा०,' 1961, **83**, 4699.

20. यतसिमिरस्की, के० वी० तथा वसीलेव, वाइ० एम० 'अनस्टेबिलिटी कांस्टेंट्स आफ कामप्लेक्स कम्पांउड,' पर० प्रेस आक्सफोर्ड, 1960.

21. गैरी, डब्ल्यू०, तथा कोंडी 'केमि० रिव्यू०, 1971, **7**, 81.

22. पटेल, आर० वी० 'जर्न० इंडि० केमि० सोसा०' 1983, **60**, 218.

23. लीवर, ए० बी० पी० 'इनार्गेनिक इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रोस्कोपी' एलसवेयर व न्यूयार्क, 1968.

24. फ्लोरी, 'एनालेटिकल प्रोफाइल आफ ड्रग सब स्टेंसेज 1962 पृष्ठ 173.

25. एडम्स डी० एम० तथा स्कवाराई, 'जर्न० केमि० सोसा० अमे०' 1970, 1808

26. लछेसी, पी० जे० तथा ग्लासोन, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०, 1956, **78**, **141**.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

जर्कोनियम टंग्स्टेट आयन विनिमायक में कतिपय धनायनिक धातु एथिलीन डाइऐमीन संकरों का शोषण

मधु तथा ब्रजभूषण

रसायन विभाग, महर्षि दयानन्द विश्वविद्यालय, रोहतक (हरियाणा)

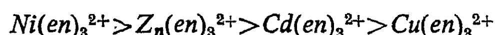
सारांश

जर्कोनियम टंग्स्टेट-आयन विनिमायक में Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} तथा Ni^{2+} के एथिलीन डायऐमीन संकरों के शोषण का विभिन्न पीएच मानों एवं विनिमायक आयनों की बाह्य सान्द्रता पर अध्ययन किया गया। q_A एवम् Kd मान प्रारम्भ के पीएच वृद्धि के साथ-साथ बढ़ते हैं, 10.5 पर अधिकतम मान प्राप्त करने के पश्चात् फिर पीएच की वृद्धि के साथ घटने लगते हैं। q_A मान प्रायः विनिमायक आयनों की बाह्य सान्द्रता बढ़ने के साथ-साथ बढ़ता है। कतिपय धातु संकरों की श्रृंखला में शोषण का एक ही पीएच और सान्द्रता पर ह्रासमान क्रम $Ni(en)_3^{2+} > Zn(en)_3^{2+} > Cd(en)_3^{2+} > Cu(en)_3^{3+}$ को विनिमायक आयनों के चार्ज एवम् त्रिविमीय-अभिलक्षणों के सम्मिलित प्रभाव से वर्णन करने का प्रयास किया गया है।

Abstract

Sorption of certain cationic metal-ethylenediamine complexes on Zirconium tungstate-ion exchanger. *By* Madhu and Brji Bhushan, Department of Chemistry, Maharshi Daynand Unversity, Rohtak (Haryana).

Sorption of ethylenediamine complexes of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+} on zirconium tungstate-ion exchanger has been studied at different pH values and concentration of the exchanging ions in external solution. qA and Kd values increase initially with increasing pH attaining a maximum value at pH 10.5 and then decrease. qA values, generally, increase with increasing concentration of the exchanging ions in the external solution. In the series of these complexes, the decreasing order of qA values at the same pH and concentration



$$Ni(en)_3^{2+} > Z_n(en)_3^{2+} > Cd(en)_3^{2+} > Cu(en)_3^{2+}$$

is explained in terms of combined effect of charge and stereochemical properties of these complexes.

आयन-विनिमायकों में अकार्बनिक आयन विनिमायकों का एक विशिष्ट स्थान है । ये विनिमायक उच्च ताप तथा रेडियोविकरण परिस्थितियों में भी अपनी आयन विनिमायक दक्षता बनाये रखते हैं जबकि कार्बनिक आयन विनिमायकों की दक्षता का इन परिस्थितियों में ह्रास होते देखा गया है । जर्कोनियम टंगस्टेट के आयन-विनिमायक गुण का पहले भी अध्ययन हो चुका है[1,2]। लेखकों ने भी इस पदार्थ में कुछ धनायिक धातु संकुलों के शोषण का अध्ययन किया है । लेखकों के अध्ययन का मुख्य उद्देश्य आयन विनिमायक में धातु संकुलों के शोषण का संकुलों के चार्ज एवम् त्रिविमीय अभिलक्षणों के सम्मलित प्रभाव पर निर्भरता का अध्ययन करना है । इसके साथ ही q_A (विनिमायक आयन 'A' का साम्यावस्था अँतर्ग्रहण) तथा Kd मान की पीएच पर निर्भरता का भी अध्ययन किया गया है ।

प्रयोगात्मक

उपकरण तथा सामग्री

विनिमायक आयन के विलयन और विनिमायक को साम्यावस्थित करने के लिये एक गति नियंत्रित (यांत्रिक हल्लित्र) का प्रयोग किया गया । सभी अनुमापन 0.01 मि० ली० तक अंशांकित सूक्ष्ममापी ब्यूरेट से किये गये । प्रयुक्त समस्त रसायन वैश्लेषिक कोटि के थे । सभी विलयन दुबारा आसुत जल में बनाये गये ।

जर्कोनियम टंग्स्टेट बनाने की विधि

जर्कोनियम टंग्स्टेट विनिमायक बनाने के लिये जिर्कोनायल क्लोराइड ($ZrOCl_2$) तथा सोडियम टंग्स्टेट (Na_2WO_4) के सममोलर जलीय विलयनों की बराबर मात्रा मिलाकर मिश्रण का पी एच 1.2, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से समायोजित किया गया । जर्कोनियम टँग्स्टेट के धुले अवक्षेप को 30°C ताप पर सुखाया गया ।

धातु संकरों की तैयारी

धातुओं के एथिलीन डाइऐमीन तैयार करने के लिए जल विलेय धातु लवणों की उपयुक्त मात्राएँ जलीय एथिलीन डाइऐमीन में घोली गई । अभिक्रिया मिश्रणों में पी एच समंजन के लिये या तो (1:4) एथिलीन डाइऐमीन या (1:4) सल्फ्यूरिक अम्ल का प्रयोग किया गया ।

qA तथा Kd ज्ञात करने की विधि

विनिर्दिष्ट पीएच तथा सान्द्रता वाले संकर विलयन का 50 मि० ली० पिपेट की सहायता से एक ढक्कन वाले शंक्वाकार फ्लास्क में डाला गया जिसमें 500 मि० ग्रा० विनिमायक पदार्थ था । फ्लास्क को तीन घण्टे तक यांत्रिक हल्लित्र से हिलाया गया । अधिप्लवी विलयन के धनायनिक अंश की मात्रा संकुलमितिय अनुमापन विधि[3] द्वारा ई० डी० टी० ए० और ऐरिओक्रोम ब्लैक-टी Zn^{2+} एवम्

Cd^{2+} के लिये) तथा म्यूरेक्साइड (Ni^{2+} के लिए) के समन्वयन से ज्ञात की गई। इसके Cu^{2} की मात्रा आयोडोमितिय[4] विधि-द्वारा ज्ञात की गई। इस प्रकार प्रारम्भिक सान्द्रता तथा इस सान्द्रता से विनमायक पदार्थ द्वारा ग्रहीत आयनों की मात्रा परिकलित कर ली गई।

Kd का मान निम्नलिखित समीकरण[5] की सहायता से ज्ञात किया गया :

$$Kd = \frac{100-X}{x} \times \frac{V}{m}$$

जहाँ Kd—विसरंजन गुणांक x—साम्यावस्था पर विलयनों में उपस्थित विनिमायक आयन की प्रतिशत (%) मात्रा; V—बाह्य विलयन की मि० ली० में मात्रा तथा m—विनिमायक की ग्रा० में मात्रा/समस्त प्रयोग $25 \pm 5°C$ पर सम्पन्न किये गये।

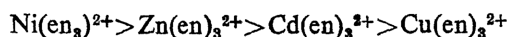
परिणाम तथा विवेचना

प्राप्त परिणाम सारणी 1 तथा 2 में दिये गये हैं। इनसे निम्नलिखित तथ्य प्राप्त होते हैं

(1) q_A एवम् Kd मान प्रारम्भ में पी एच वृद्धि के साथ बढ़ते हैं; 10.5 पी एच अधिकतम मान प्राप्त करने के पश्चात् फिर पी एच की वृद्धि के साथ घटने लगते हैं।

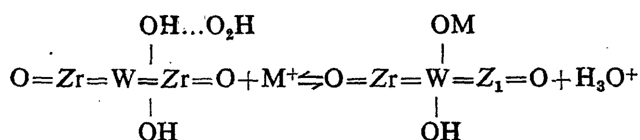
(2) q_A मान प्राय: विनिमायक आयनों की बाह्य सान्द्रता बढ़ने के साथ बढ़ते हैं।

(3) कतिपय धातु संकरों की शृंखला में $Ni(en)_3^{2+}$ का q_A मान सबसे अधिक है। इनका ह्रासमान क्रम निम्नलिखित है—

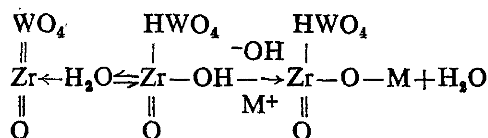


$$Ni(en_3)^{2+} > Zn(en)_3^{2+} > Cd(en)_3^{2+} > Cu(en)_3^{2+}$$

जर्कोनियम टंग्स्टेट के आयन विनिमायक गुण के बारे में सन्देह नहीं किया जा सकता[12]। इसमें धनायन विनिमय प्रक्रिया की संभावित क्रियाविधि निम्नलिखित है[6,7]—



अथवा



इन विनिमय क्रियाविधियों के दृष्टिगत q_A की विभिन्न प्रयोगात्मक घटकों पर निर्भरता की व्याख्या की जा सकती है।

विनिमयशील आयनों के विलयनों का पी एच मान बढ़ाने के लिये एथिलीन डाइऐमीन का प्रयोग विनिमय प्रक्रिया को कई प्रकार से प्रभावित करता है। प्रारम्भ में एथिलीन की बढ़ती हुई माला संकर बनने में सहायता करती है, इसके साथ-साथ अपनी क्षारीय प्रकृति के कारण विनिमायक के विनिमय होने वाले H^+ आयन की मुक्ति भी सुगम बना देती है। परन्तु इसकी अत्यधिक माला, उच्च पी एच मान पर, enH^+ एवम् enH_2^{++} आयनों के बनने की संभावना को बढ़ा देती है। enH^+ तथा enH_2^{++} आयन विनिमय प्रक्रिया में धातु संकरों के प्रतिद्वंदी का कार्य करते है (सारणी 1)।

भिन्न-भिन्न विनिमायक आयनों के प्रेक्षित q_A मानों में विभिन्नता का आयनों के चर्ज एवम् आकार से सम्बन्ध संवर्धित है[8]। परन्तु लेखकों ने भिन्न भिन्न धातु एथिलीन डाइऐमीन संकरों के q_A मान में विभिन्नता की व्याख्या संकरों के बढ़ते हुये आयनी विभव

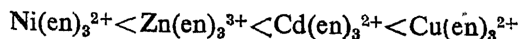
$$\left(\phi = \frac{\text{आयनी आवेश}}{\text{आयनी त्रिज्या}}\right)$$

के प्रकाश में की है।

चुने गए सभी संकर आयन द्विधनात्मक हैं। जलीय विलयन में एथिलीन डाइऐमीन संकरों के निश्चित संरचनात्मक आंकड़ों के अभाव के कारण यह उचित ही होगा अगर हम संकरों के आयनिक आकार का मात्रात्मक अनुमान उनकी ज्ञात सममिति[9] तथा केन्द्रीय धातु के परमाणु की क्रिस्टलीय त्रिज्या[10] के आधार पर करें।

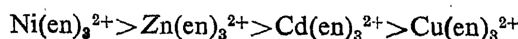
समस्त आयनों के समन्वयी संकर होने से इनका आकार इनके साधारण आयनों से काफी अधिक बड़ा है। फलतः ये जलीय विलयन में भी जलयोजन प्रभाव से मुक्त होते हैं। इन परिस्थितियों में जलीय विलयन में संकरों के आयनिक आकार क्रम का निर्धारण केन्द्रीय धातु के परमाणु की क्रिस्टलीय त्रिज्या एवम् त्रिविम सममिति द्वारा ही होगा।

Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} एवम् Ni^{2+} धातुओं के एथिलीन डाइऐमीन संकरों की अष्टफलकीय सममिति होती है[9]। इसलिये इनके आकार का क्रम इनकी आयनिक त्रिज्या के क्रम के अनुसार ही होना चाहिये परन्तु कॉपर संकर की सममिति यान-टेलर प्रभाव के कारण विकृत हो जाती है, विकृत अष्टफलकीय कॉपर संकर का आकार आदर्श अष्टफलकीय कॉपर संकर से बड़ा होगा। इस प्रकार चुनी गयी धातुओं के एथिलीन डाइऐमीन संकरों की आयनिक त्रिज्या का क्रम



$$Ni(en)_3^{2+} < Zn(en)_3^{3+} < Cd(en)_3^{2+} < Cu(en)_3^{2+}$$

होगा। फलतः इनके आयनिक विभव (ϕ) के मान इसके उल्टे क्रम में होंगे, अर्थात्



$$Ni(en)_3^{2+} > Zn(en)_3^{2+} > Cd(en)_3^{2+} > Cu(en)_3^{2+}$$

प्रेक्षित q_A मान इस क्रम के संगत हैं (सारणी 2)।

सारणी 1

q_A तथा Kd मानों की पी एच-पर निर्भरता

विनिमायक (जिर्कोनियम टंग्स्टेट) की मात्रा =500 मि० ग्रा०

विनिमयशील आयन की प्रारम्भिक मात्रा =5meq. / 50 मि० ली०

अर्थात् विनिमयशील आयन के विलयन की सांद्रता =0.10 मोल

pH	q_A(500 मि० ग्रा० विनिमायक द्वारा साम्य अंतर्ग्रहण) meq				Kd-मान			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
8.5	0.026	0.056	0.056	0.064	0.523	1.133	1.133	1.296
9.5	0.039	0.070	0.072	0.076	0.786	1.420	1.461	1.544
10.5	0.050	0.080	0.082	0.090	1.010	1.610	1.667	1.832
11.5	0.040	0.068	0.073	0.078	0.806	1.378	1.482	1.586

सारणी 2

q_A तथा Kd मानों की विनिमयशील आयन के विलयन की सांद्रता पर निर्भरता

विनिमायक (जर्कोनियम टंग्स्टेट) की मात्रा =500 मि० ग्रा०

विनिमयशील आयन के विलयन का आयतन =50 मि० ली०

पीएच=10.5

प्रारम्भिक सांद्रता	q_A (500 मि० ग्रा० विनिमायक द्वारा साम्य अंतर्ग्रहण) meq				Kd-मान			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
0.01M	0.008	0.012	0.018	0.040	1.620	2.564	3.734	8.695
0.02M	0.012	—	0.032	0.050	1.260	—	3.306	5.263
0.05M	0.037	0.060	0.068	0.075	1.522	2.459	2.796	3.092
0.10M	0.050	0.080	0.082	0.090	1.010	1.610	1.667	1.832

निर्देश

1. ओसीपोवा, एन० ओ० तथा बोइचीनोवा, ई० एस०, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1968, **41**, 2186.
2. कारस, कुर्त० ए०, Nature, **1956**, **177**, 1128-29.
3. फ्लास्का, एच,० ए०, "EDTA titrations", परगमैन प्रैस ऑक्सफोर्ड, **1964**.
4. वोगेल, ए० आई०, "Quantitative Inorganic Analysis", इ एल बी एस लन्दन, **1978**, पृष्ठ 316, 379.
5. क्लचकोवस्की, वी० एम०, सोकलोवा, एल० एन० तथा तसलीडीकोवा, जी० एन०, Proc. of **2nd** Int. Conf. Peaeful uses of Atomic Energy, Geneva, 1988, **18**, 487.
6. मारिनस्की, जैकब ए० तथा मर्कस, वाई०, "Ion-exchange and solvent extraction" मार्शल डैकर न्यूयार्क, 1976, अध्याय प्रथम.
7. डोनल्डसैन, जे० डी० तथा फुलर, एम० जे०, J. Inorg. Nucl. Chem., **1968**, **30**, 1083.
8. क्युनीन, आर०, "Elements of in-exchange" Reinhold, Newyork, **1960** पृष्ठ **12-13**.
9. ग्रीनवुड, एन० एन०, "Chemistry of the elements", परगमैन प्रैस ऑक्सफोर्ड, 1985 पृष्ठ **1343**, 1383 तथा 1411-12.
10. वही, वही, **1985** पृष्ठ **1333**, 1368 तथा **1400**.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

नीले-परक्रोमेट निर्माण माध्यम से थैलेटो-क्रोमियम (III) संकुल का वियोजन एवं अभिलक्षणन

एस० ए० खान तथा बी० एम० एल० तिवारी
रसायन विभाग, शासकीय आदर्श विज्ञान महाविद्यालय, रीवाँ (म० प्र०).

सारांश

नीले-परक्रोमेट निर्माण माध्यम से डाइ-हाइड्रॉक्सो-μ-डाइथैलेटो हेक्सा-ऐक्वो डाइ-क्रोमियम (III) का वियोजन किया गया। वैश्लेषिक आँकड़ों, अवरक्त-स्पेक्ट्रम, चुम्बकीय प्रवृति एवं चालकता मापन द्वारा वियोजित संकुल का अभिलक्षणन किया गया है। वियोजित संकुल द्वारा सफल चर्म-शोधन सम्भव है।

Abstract

Isolation and characterisation of phthalato-chromium (III) complex through blue perchromate formation. *By* S. A. Khan and B. M. L. Tiwari, Department of Chemistry, Government Model Science College, Rewa (M. P.).

Isolation of di-hydroxo-μ-di-phthalate hexa-aquo dichromium (III) complex has been done through blue perchromate formation. The isolated complex has been characterised by analaytical data, i. r. spectra, magnetic and conductivity measurements. The isolated complex can successfully tan the leather.

क्रोमियम (III)-थैलेट संकुलों की चर्म-शोधन में अत्यन्त महत्वपूर्ण भूमिका है[1-7]।

प्रयोगात्मक

प्रयुक्त समस्त रसायन वैश्लेषिक कोटि के थे तथा विलयनों को प्रयोग से पूर्व ठण्डा कर लिया गया था।

थैलेटोक्रोमियम (III) संकुल :

(A) N $K_2Cr_2O_7$ (50 मिली०) एवं थैलिक अम्ल (1.6 ग्राम) के मिश्रित विलयन (pH=2.45) में 6% H_2O_2 (20 मिली०) मिलाने से नीले रंग का विलयन प्राप्त हुआ। यह विलयन

जब 2-3 घंटे बाद गहरे भूरे रंग का हो गया तो उसे लगभग 2 घन्टे तक पश्चवहन करने से हरे रंग का संकुल वियोजित हुआ। इस संकुल को ऐल्कोहल एवं ईथर से धोकर जल-शोषित्र में सुखा लिया गया।

(B) N $K_2Cr_2O_7$ (50 मिली०) एवं पोटेशियम हाइड्रोजन थैलेट (4.08 ग्राम) के मिश्रित विलयन (pH=3.95) से भी उपर्युक्त विधि द्वारा हरे रंग का संकुल प्राप्त हुआ।

(C) N $K_2Cr_2O_7$ (50 मिली०), 2N H_2SO_4 (20 मिली०) एवं 6% H_2O_2 (20 मिली०) के मिश्रित विलयन द्वारा नीला-परक्रोमेट बनाया गया[7–10]। इस नीले-परक्रोमेट का अपघटन थैलिक अम्ल (1.5 ग्राम) के जलीय विलयन में किया गया तथा प्राप्त उत्पाद (pH=2.55) से हरे रंग का संकुल पश्चवहन (2 घन्टे) द्वारा वियोजित किया गया।

(D) इस संकुल की प्राप्ति हेतु संकुल (C) की क्रियाविधि अपनायी गयी किन्तु थैलिक अम्ल के स्थान पर पोटेशियम हाइड्रोजन थैलेट (4.06 ग्राम) का उपयोग किया गया। इसके उत्पाद (pH=3.65) से भी हरे रंग का संकुल वियोजित हुआ।

विश्लेषण

संकुलों (A—D) में केवल क्रोमियम (III) एवं थैलेट आयनों की उपस्थिति पाई गई। Cr, H, C आदि का आकलन ज्ञात विधियों[8–10] से किया गया। प्राप्त परिणामों को सारणी 1 में दर्शाया गया है।

सारणी 1

संकुल	Cr	C	H
(A)	18.06	33.18	3.76
(B)	18.04	33.24	3.91
(C)	18.05	33.12	4.00
(D)	18.07	33.16	3.79

प्रस्तावित सूत्र : $[(Cr\text{-}dh\ th)_2 . (OH)_2 . 6\ H_2O]^\circ$ के परिकलित मान
18.12 32.45 3.83

अवरक्त-स्पेक्ट्रम

संकुलों (A—D) के अवरक्त-स्पेक्ट्रम KBr डिस्क विधि[9–10] से प्राप्त किये गये। प्राप्त प्रमुख बैंड सारणी 2 में दर्शाये गये हैं।

सारणी 2

संकुल	आवृति (cm^{-1})		
(A)	3300 (bd),	1560 (bd),	1490 (w),
	1420 (s),	1300 (w),	1145 (m),
	1090 (m),	1040 (w),	750 (w),
(B)	3250 (bd),	1620 (m),	1560 (bd),
	1500 (w),	1420 (s),	1300 (w),
	1150 (m),	1100 (w),	760 (w),
(C)	3300 (bd),	1610 (s),	1420 (s),
	1240 (w),	1150 (w),	750 (v. w.),
(D)	3250 (s),	1610 (w),	1580 (bd),
	1500 (w),	1420 (s),	1300 (w),
	1150 (m),	1090 (m),	760 (m).

उपर्युक्त परिणामों से स्पष्ट है कि सभी संकुल लगभग समान हैं। इनमें (A—D) क्रोमियम (III), थैलेट आयन, OH^- एवं H_2O के मध्य सहसंयोजक बन्ध निर्माण का प्रमाणीकरण–[116] सम्भव है।

चुम्बकीय प्रवृत्ति मापन

25°C पर गोये-विधि द्वारा संकुलों के χ_g मान क्रमशः 15.9, 14.8, 15.2 एवं 14.6×10^{-6} पाये गये जो संकुलों (A—D) के स्पष्ट रूप से अनुचुम्बकीय होने को प्रमाणित करते हैं।

अणु भार

संकुलों (A—D) की अविलेय प्रकृति के कारण अणु-भार नहीं ज्ञात किये जा सके।

चालकता मापन

संकुलों (A—D) की सूक्ष्म मात्रा (20 मि० ग्राम) को CH_3OH (20 मिली०) एवं N HCl (1-2 बूंद) में घोलकर विलयन प्राप्त किये गये। इन विलयनों के विभिन्न तनुता पर चालकता मान 0.00415 से 0.00425 mhos के बीच पाये गये जो संकुलों की अनआयनिक प्रकृति के द्योतक हैं[16–17]।

चर्म शोधन

संकुलों (A—D) के 1% हल्के क्षारीय (NaOH) विलयन द्वारा चर्म-शोधन किया गया[7]। इससे तेज नीले रंग का मुलायम एवं दानेदार शोधित चर्म प्राप्त हुआ जिसका (Ts) 87 से 90°C के बीच पाया गया। ये परिणाम सफल चर्म-शोधन का संकेत देते हैं।

परिणाम तथा विवेचना

सारणी 1 में दिये गये वैश्लेषिक एवं परिकलित आँकड़ों; क्रोमियम (III) एवं थैलेट आयनों की उपस्थिति; अवरक्त-स्पेक्ट्रम से क्रोमियम (III), थैलेट आयन, OH^- एवं H_2O के मध्य सहसंयोजक बन्ध निर्माण का प्रमाण; चालकता मापन से संकुलों की अन-आयनिक प्रकृति का बोध, चुम्बकीय प्रवृति मापन मानों का d^3 इलेक्ट्रॉनों के पक्ष में होना यह दर्शाता है कि नीले-परक्रोमेट निर्माण माध्यम से डाइ-हाइड्रॉक्सो-μ-डाइ-थैलेटो हेक्सा-ऐक्वो डाइ-क्रोमियम (III) संकुल[18] का वियोजन सम्भव है। साथ ही इस संकुल से सफलतापूर्वक चर्म-शोधन किया जा सकता है।

निर्देश

1. ऐक्टिवोलगेट, एस० ओ०, 'ब्रिट० जेन०', 1958, **2**, 539 एवं 738.
2. ओनो, वाई, फुकू, वाई० तथा केजेवा, एम०, 'हीमेज कोज्योडिजोगेमं के क्या होकोका' 1960, **12**, 39, 48.
3. क्वेन्जेल, ए० तथा वाल्थर, डब्ल्यू०; 'लेडर०' 1963, **14**, 105-9.
4. इर्डमैन, एच०; 'लेडर०', 1964, **15(B)**, 181-89.
5. हिगेसी, के०, होरी के० तथा ट्श्यूचिया, आर०, 'बुले० केमि० सोसा० जापान, 1967, **40**, 2569-72.
6. ल्यूमे, पी० तथा ट्यूमब्योरी; 'ऐक्टा, केमि० स्कैन्डिनेविका', 1973, **27**, 2287-2303.
7. खान, एस० ए०, तिवारी, संजय तथा तिवारी, बी० एम० एल०; 'विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका', 1985, **28**, 357-59.
8. सिंह, डी० तथा राय, आर० सी०, 'जर्न० इन्डि० केमि० सोसा०', 1970, **47**, 239.
9. मिश्रा, नीलम, तिवारी, शीला तथा तिवारी, बी० एम० एल०, 'विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका', 1984, **27**, 46.
10. खान, एस० ए०, तिवारी, संजय तथा तिवारी, बी० एम० एल०; विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका', 1986, **29**, 18.

11. बेलॉमी, एल० जे०, "Advances in infra-red group frequencies", मेथ्यून क० लि०-लन्दन, 1968.

12. डॉयर, जे० आर०, "Applications of absorption spectroscopy of organic compounds", प्रेंटिस-हॉल (भारत) लि०, नई दिल्ली, 1969, 34-35.

13. राव, सी० एन० आर०; "Chemical applications of infra-red spectroscopy" ऐकेडिमिक प्रेस, न्यूयार्क-लन्दन, 1163, 618.

14. वर्तने, एफ० तथा राव, सी० एन० आर०, 'ऐनॉल केम०', 1961, **33**, 1455.

15. पेनलैंड, आर० बी०, मिज्यूशिमा, एस० सी० तथा क्यूगलिनों, जे० व्वी०, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०', 1957, **79**, 1575.

16. नकामोटो, के०, फ्यूजिटा, जे०, टनॉका, सी० तथा कोवायाशी, एम०; 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०', 1957, **79**, **4904.**

17. डोयूविल, एफ०, ड्यूवल, सी० तथा लेकोमटे, जे०, 'कम्पट० रे० ऐकेड० साइ०', 1941 **212**, 953.

18. रॉयस, एच० तथा बार्थ, एम०; Collegium, 1935, **62**, 778.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

थोरियम, यूरेनियम और विरलमृदा तत्वों का एक दूसरे की उपस्थिति में क्रोम अँजुरॉल एस सूचक द्वारा संकुलमापीय निश्चयन

एस० पी० संगल, श्रीमती, गीता पतकी तथा श्री किशोर पतकी
लक्ष्मीनारायण तंत्र विज्ञान संस्था, नागपुर

सारांश

क्रोम अँजुरॉल एस का उपयोग थोरियम, यूरेनियम और विरलमृदा तत्वों के निश्चयन में किया गया है। इस शोध पत्र में एक दूसरे की उपस्थिति में इन धातुओं के साथ-साथ निश्चयन की पद्धति वर्णित की गई है। सर्वाधिक उपयुक्त परिस्थितियों का भी विस्तार से वर्णन किया गया है।

Abstract

Complexometric determination of various metal ions in presence of Chrome azurol S. *By* S.P. Sangal, Smt. Gita Patki and Sri Kishore Patki, L. N. T. Vigyan Sansthan, Nagpur.

Chrome azural S has been used for the determination of rare earths, thorium and uranium. In this paper, the method for simultaneous determination of these metal ions in presence of each other is described. Datails of optimum conditions have also been described.

संकुलमापीय पद्धति को पिछले कई वर्षों में काफी महत्व मिल चुका है। नये क्रोमोजनिक (वर्णजनीय) अभिकर्मकों के ज्ञात हो जाने से अनेकों धातुओं का वर्णात्मक अनुमापन किया जा सकता है। नाभिक शक्ति कार्यक्रम की प्रगति की वजह से थोरियम, यूरेनियम तथा विरलमृदा धातुओं का प्रयोग काफी बढ़ गया है। मोनोजाइट इन धातुओं का महत्वपूर्ण खनिज है। इन धातुओं के संकुलमापीय तथा स्पेक्ट्रमी निश्चयन के लिए बहुत सारे वर्णजनीय अभिकर्मक प्राप्त हैं-जैसे अरसेनँजो (I), अइसेनज़ो (III)[1–5] जो यूरेनियम (IV) और यूरेनियम (VI) के साथ तथा थोरिन जो यूरेनियम (IV) के साथ एवं 4-(2-थायअँजोलील अँजो)-रेसॉसिनॉल जो केवल U(VI) के साथ संकुल बनाते हैं।[6–7]

प्रस्तुत अध्ययन में यहे देखा गया है कि क्रोम अँजुरॉल एस, 4 से कम पी एच पर यूरेनियम (VI) एवं थोरियम के साथ तथा 5.5 से अधिक पी एच पर विरलमृदा तत्वों के साथ गहरे रंग के संकुल

बनाते हैं। इसी गुणधर्म का लाभ उठाते हुए थोरियम, यूरेनियम तथा विरलमृदा तत्वों के विलयन मिश्रण में उनका संकुलमापीय अध्ययन किया गया है।

प्रयोगात्मक

अभिकर्मक

ई० डी० टी० ए० के सोडियम लवण की निश्चित मात्रा को आसुत जल में घोल करके मानक (स्टैन्डर्ड) मैग्नीशियम सल्फेट विलयन द्वारा, इरियोक्रोम ब्लैक टी को सूचक की भाँति प्रयुक्त करके मानक संग्रह विलयन बनाया गया। फिर इससे विभिन्न तनुताएं प्राप्त करने के लिए जल मिलाया गया। [9]

थोरियम क्लोराइड (बी० डी० एच०-ए० आर) का विलयन बनाकर ई० डी० टी० ए० के द्वारा संकुलमापीय आकलन से जापलेनाल ऑरेंज सूचक द्वारा प्रमाणित किया गया। [9]

डायस्प्रोशियम क्लोराइड के विलयन के लिए डायस्प्रोशियम आक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलयित करके बचे हुए अम्ल को वाष्पन द्वारा निकाल दिया गया और अवशेष को आसुत जल में विलयित करके ई० डी० टी० ए० के साथ संकुलमापीय आकलन से ब्रोमोपायरोगेलॉल रेड (BPGR) को सूचक की भाँति इस्तेमाल करके मानक बनाया गया।

सूचक

क्रोम अँजुरॉल एस (CAS) सूचक का पोटैशियम क्लोराइड के साथ 1 : 100 के अनुपात में मिश्रण बनाकर उसे वायुरहित बोतलों में रखा गया। यूरेनियम (VI) का विलयन यूरेनियम नाइट्रेट को आसुत जल में घोल करके ई० डी० टी० ए० से मानकित किया गया। [10]

केवल एक धातु का आकलन

फ्लास्क में धातु का निश्चित आयतन लेकर उनके पी० एच० को समायोजित किया गया। फिर उसमें चुटकी भर सूचक का मिश्रण डालकर उसे ई० डी० टी० ए० विलयन को ब्यूरेट में लेकर तब तक अनुमापित किया गया जब तक सारणी 1 में दिया हुआ रंग बदल नहीं गया। अनुमापन की दशाओं को विस्तार से ज्ञात किया गया। संबंधित पी० एच० के प्रभाव, ताप के प्रभाव, द्रावक के प्रभाव आदि को सारणी 1 में संकलित किया गया है।

CAS को सूचक की भाँति इस्तेमाल करके थोरियम, यूरेनियम और डायस्प्रोशियम का साथ-साथ आकलन

थोरियम, यूरेनियम तथा डायस्प्रोशियम के ज्ञात विलयन की उपयुक्त सान्द्रता परास में रहने वाली मात्रा को फ्लास्क में लेकर उसका पी० एच० हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा 3.5 पर स्थिर किया गया

सारणी 1

डायस्प्रोशियम, थोरियम तथा यूरेनियम का CAS सूचक द्वारा आकलन

दशायें	थोरियम	यूरेनियम	डायस्प्रोशियम
रंग परिवर्तन	नीले से लाल	नीले से लाल	नीले से लाल
उपयुक्त पी० एच० परास	2.7 से 3.7	3 से 4	4.5 से 6.5
द्रावक का प्रभाव	कुछ नहीं	कुछ नहीं	कुछ नहीं
ताप का प्रभाव	20°—90°C	20°—90°C	20°—90°C
अनुमापन का पी० एच०	3.5	3.5	5.5
	जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से ठीक किया गया।	जो हाइड्रो-क्लोरिक अम्ल से ठीक किया गया।	जो सोडियम ऐसीटेट बफर से ठीक किया गया।

CAS सूचक द्वारा अनुमापन के लिए उपयुक्त सान्द्रता परास

उपयुक्त पी० एच० यूरेनियम (VI); थोरियम (IV) और डायस्प्रोशियम (III) के अलग-अलग मात्रा के विलयनों को ई० डी० टी० ए० द्वारा CAS को सूचक की भाँति इस्तेमाल करके अनुमापित किया गया। प्राप्त परिणाम सारणी 2 में अंकित किए गए हैं।

सारणी 2

प्रभावशाली अनुमापन के लिए सान्द्रता परास

धातु	अनुमापन के लिए सान्द्रता परास (मि० ग्रा०)
थोरियम	0.8702 मि० ग्रा०—43.5112 मि० ग्रा०
यूरेनियम	0.5294 मि० ग्रा०—79.390 मि० ग्रा०
डायस्प्रोशियम	0.4875 मि० ग्रा०—48.763 मि० ग्रा०

आगे इन धातुओं की मात्रा को उसी परास की सीमा में रखा गया है।

सारणी 3

पी० एच०=3.5			पी० एच०=3.5			पी० एच०=5.5		
थोरियम की मात्रा			UO_2^{2+} की मात्रा			डायस्प्रोशियम की मात्रा		
ली हुई मात्रा (मि० ग्रा०)	प्राप्त मात्रा मि० ग्रा०	प्रतिशत तुलनात्मक त्रुटि	ली हुई मात्रा मि० ग्रा०	प्राप्त मात्रा मि० ग्रा०	प्रतिशत तुलनात्मक त्रुटि	ली हुई मात्रा मि० ग्रा०	प्राप्त मात्रा मि० ग्रा०	प्रतिशत तुलनात्मक त्रुटि
17.405	17.404	0.398	13.234	13.234	0.000	16.251	16.225	0.157
17.405	17.474	0.398	13.234	13.234	0 000	40.628	40.519	0.267
8.702	8.672	0.252	26.468	26.603	0.506	16.251	16.261	0.062
8.702	8.672	0.352	26.468	26.603	0.506	40.628	40.519	0.267
43.511	43.395	0.478	13.234	13.215	0.144	8.125	8.125	0.000
5.221	5.221	0.000	7.940	7.922	0.228	4.873	4.873	0.000
3.409	3.408	0.035	5.294	5.306	0.236	3.250	3.245	0.170
3.409	3.408	0.035	5.294	5.306	0.236	40.628	40.610	0.170

उसमें चुटकी भर सूचक (CAS+KCl) का मिश्रण डालकर तब तक ई० डी० टी० ए० द्वारा (0.01 M) अनुमापित किया गया जब तक रंग नीले से लाल नहीं हो गया। ई० डी० टी० ए० (0.01 M) के आयतन (क) से अनुरूप थोरियम और यूरेनियम की एकसाथ मात्रा ज्ञात हो गयी फिर इसी विलयन मिश्रण का पी० एच० बढ़ाकर (सोडियम ऐसीटेट द्वारा) किया गया और ई० डी० टी० ए० (0.01 M) द्वारा तब तक अनुमापित किया गया जब तक पुनः नीले से लाल रंग प्राप्त नहीं हो गया। ई० डी० टी० ए० का आयतन (ख) डायस्प्रोशियम की मात्रा के अनुरूप है।

फिर दूसरे फ्लास्क में ऊपर ली गई थोरियम, यूरेनियम और डायस्प्रोशियम की मात्रा ली गई। उसमें से यूरेनियम (VI) को जिंक द्वारा यूरेनियम (IV) में परिवर्तित किया गया। फिर उस विलयन के मिश्रण को जल मिलाकर 100 मि० ली० आयतन बनाया गया। तब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा उसका पी० एच० 3.5 पर स्थिर किया गया। यूरेनियम (IV) और जिंक 3.5 पी० एच० पर संकर नहीं बनाते। विलयन के मिश्रण का रंग जो CAS सूचक के डालने के बाद थोरियम के कारण नीला हो जाता है, फिर इसका ई० डी० टी० ए० द्वारा (0.01 M) तब तक अनुमापन किया गया जब तक रंग नीले से लाल नहीं हो गया। ई० डी० टी० ए० का यह आयतन (ग) सिर्फ थोरियम की मात्रा के अनुरूप है।

थोरियम, यूरेनियम और डायस्प्रोशियम की मात्रा का आकलन निम्न प्रकार से किया गया :

(1) ई० डी० टी० ए० का आयतन (0.01 M) 'ग' थोरियम की मात्रा के अनुरूप है।

(2) ई० डी० टी० ज० (0.01 M का आयतन (क—ग) यूरेनियम की मात्रा के अनुरूप हैं।

(3) इ० डी० टी० ए० (0.01 M) का आयतन 'ख' डायस्प्रोशियम की मात्रा के अनुरूप है।

(4) 1 मि० ली० ई० डी० टी० ए० (0.01 M)≡2.32 मि० ग्रा० थोरियम

(5) 1 मि० ली० ई० डी० टी० ए० (0.01 M)≡2.7008 मि० ग्रा० UO_2^{+2}

(6) 1 मि० ली० ई० डी० टी० ए० (0.01 M)≡1.625 मि० ग्रा० डायस्प्रोशियम

प्राप्त परिणाम सारणी 3 में दिये गए हैं।

विवेचना

इस विधि में समय कम लगता है। जब जब ये धातुयें मिश्रित रूप में उपस्थित होती हैं तब शीघ्र ही उनका आकलन किया जा सकता है। जहां पर जल्द ही किसी परिणाम की जरूरत हो वहाँ पर इस विधि का उपयोग किया जा सकता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक, लक्ष्मी नारायन तंत्र संस्थान के प्रमुख तथा भारतीय खान निगम के मुख्य संचालक के आभारी हैं।

निर्देश

1. सँव्हीन, एस० बी० DANSSSR 1959, **127**, 1231

2. ल्यूकँनोव्ह, व्ही० एफ०, सँव्हीन एस० बी० तथा निकोलसकाया, "आई वी०, Zh. A. Kh, 1960,15, 311

3. कुजेनटसोव्ह, वी० आई, तथा सँव्हीन, एस० बी० "रेडियो केमिस्ट्री", 1960, 2, 682

4. पँले, पी० एन०, नेयोड्रयूक, ए० ए० तथा उव्हीडोव्ह ए० वी० "रेडियो केमिस्ट्री", 1961, 3, 181

5. नेयोड्रयूक, ए० ए०, तथा ग्लुकोव्हा एल० पी०, Zh. A. Kh., 1963, 18, 93

6. सोमर, एल० तथा आयव्हानोव्ह वी० एम०, "टैलेन्टा", 1967, **14**, 171

7. लूसर, ए० आई, तथा आयव्हानोव्ह, वी० एम०, "Vestnik Mask Un-ta Khimiya" 1968, **1**, 103

8. जेनीकोव्हा, ए०, सूक, वी तथा मलास, एम० "केम लीसटी", 1956, 50, 760

9. वोगेल, ए० आई०, A Text book of Quantitative Inorganic Analysis, तृतीय संस्करण लांगमैन ग्रीन एण्ड कंपनी लि०, लंदन, 1962, पृष्ठ 433

10. बूसेव्ह, ए० आई०, तथा आयव्होनोव्ह, वी० एम०, Vestnik Mosk Un-ta Khimiya 1960, **1**, 103

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

ऐसीनैफ्थीन क्विनोन मोनोआक्साईम (AQM) के Pd (II) और Co(II) संकरो का द्रव-ठोस आवस्थाओं में निष्कर्षण एवं स्पेक्ट्रमी निर्धारण

बी० एस० गर्ग, आर० के० शर्मा तथा सीमा वालिया
रसायन विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सारांश

इस शोध पत्र में Pd—AQM और Co—AQM संकुलों का द्रव-ठोस प्रावस्था निष्कर्षण तथा उनके स्पेक्ट्रमी निर्धारण का वर्णन किया गया है। द्रव-ठोस प्रावस्था निष्कर्षण एक नई विधि है। इसके परिणाम द्रव-द्रव निष्कर्षण विधि से अधिक अच्छे हैं। दोनों विधियों द्वारा प्राप्त परिणामों का तुलनात्मक अध्ययन भी प्रस्तुत किया गया है।

Abstract

Liquid-solid phase extractions of complexes of acenaphthenequinonemonoxime (AQM) with Pd (II) and Co(II) and their spectrophotometric determination. *By* B. S. Garg, R. K. Sharma and Seema Walia, Department of Chemistry, University of Delhi.

In the present communication liquid-solid phase extraction of Pd-AQM and Co-AQM complexes and their spectrophotometric determination has been described. This is new technique and its results are better than liquid liquid extraction. The results obtained by both techniques have also been compared.

द्रव-ठोस निष्कर्षण द्वारा Pd (II) और Co (II) के कुछ संकुलों का निष्कर्षण तथा स्पेक्ट्रमी निर्धारण पहले किया जा चुका है[1]। प्रस्तुत शोध पत्र में Pd—AQM और Co—AQM संकुलों के द्रव-ठोस निष्कर्षण विधि द्वारा निष्कर्षण तथा स्पेक्ट्रमी निर्धारण का वर्णन किया गया है। द्रव-ठोस निष्कर्षण विधि, द्रव-द्रव निष्कर्षण विधि से उत्तम है। कार्बनिक-प्रावस्था क्योंकि साधारण ताप पर प्रायः ठोस होती है इसलिये द्रव एवं ठोस प्रावस्थाओं का मात्रात्मक पृथक्करण अति सुगमता से निथार कर अथवा फिल्टर करके किया जा सकता है। यह विधि अति द्रुत और संवेदनशील भी है। इसमें दोनों

प्रावस्थाओं में साम्य-वितरण अति शीघ्रता से कुछ ही सेकण्डों में हो जाता है। इसके साथ ही धातु-संकुल का पुनर्निष्कर्षण द्रव के केवल सम्पर्क मात्र से ही अति सुगमता से हो जाता है।

सारणी 1

विजातीय आयनों का Pd(II) के निर्धारण पर प्रभाव

Pd(II) की प्रयुक्त मात्रा=4.24ppm पीएच=4.50; λ_{max}=330

अवशोषणांक विजातीय आयनों की अनुपस्थिति में=1.260

विजातीय आयन	विजातीय आयन जिस अवस्था में लिया गया	मात्रा जो ली गई ppm.	अवशोषणांक	अवशोषणांक विचलन
ऐसीटेट	CH_3COONa	2000	1.272	0.012
ब्रोमाइड	KBr	200	1.278	0.018
बोरेट	$Na_2B_4O_7$	120	1.270	0.010
क्लोराइड	KCl	400	1.264	0.004
नाइट्रेट	KNO_3	1000	1.276	0.016
सल्फेट	K_2SO_4	400	1.260	0.000
आयोडेट	KIO_3	68	1.282	0.022
Co(II)	$CoSO_4$	100	1.260	0.000
Zn (II)	$ZnSO_4$	80	1.260	0.000
Mn (II)	$MnSO_4$	80	1.262	0.002
Ni (II)	$NiSO_4$	80	1.260	0.000
Cu (II)	$CuSO_4$	280	1.268	0.008

अन्वेषणों ने यह भी दर्शाया कि थायोसल्फेट, थायोसायनेट, आयोडाइड और EDTA बहुत ही अधिक व्यतिकारी हैं।

प्रयोगात्मक

Pd(II) अथवा Co(II) का जलीय विलयन (जिसमें 12.7 से 67.8 माइक्रोग्राम तक Pd(II) या 12.0 से 41.23 माइक्रोग्राम तक Co(II) हो) पाइरेक्स काँच की बोतल में लिया गया। इसमें AQM अभिकर्मक की धातु से 10 गुनी अधिक मात्रा एथेनॉल में घोल कर मिलाई गई। मिश्रण के पीएच का समायोजन सोडियम ऐसीटेट ऐसीटिक अम्ल बफर अथवा सोडियम ऐसीटेट, Pd(II) के लिए

3.2—5.2 तथा Co(II) के लिए 8.2—9.5, करने के पश्चात् इसका कुल आयतन द्विआसुत जल मिलाकर 10 मि० ली० बना दिया गया। फिर इसमें 3 मि० ली० 20% नैफ्थलीन का विलयन (ऐसीटोन में) डालकर बोतल को बन्द कर दिया गया। इस प्रक्रिया से संकुल स्वस्थाने अवक्षेपित सूक्ष्म क्रिस्टलीय नैफ्थलीन पर अधिशोषित हो जाता है।

सारणी 2

विजातीय आयनों का Co(II) के निर्धारण पर प्रभाव

कोबाल्ट की ली गई मात्रा=4.712 ppm; पीएच=8.5 λ_{max}=340

विजातीय आयनों की अनुपस्थिति में अवशोषणांक=0.900

विजातीय आयन	जिस अवस्था में लिया गया	मात्रा जो ली गई ppm.	अवशोषणांक	अवशोषणांक-विचलन
ब्रोमाइड	KBr	200	0.900	0.000
बोरेट	$Na_2B_4O_7$	100	0.912	0.012
क्लोराइड	KCl	800	0.928	0.028
नाइट्रेट	KNO_3	6200	0.900	0.000
आयोडेट	KIO_3	540	0.914	0.014
जिंक (II)	$ZnSO_4$	160	0.974	0.074
मैंगनीज (II)	$MnSO_4$	100	0.925	0.025

Ni (II), Fe (II), Cu (II), अधिक व्यतिकारी पाये गये।

अवक्षेपों के नीचे बैठ जाने पर उन्हें निथारन या फिल्टरन विधि द्वारा पृथक करके 10 मि०ली० क्लोरोफार्म में घोल लिया गया। इस क्लोरोफार्म विलयन में थोड़ा सा निर्जलीय Na_2SO_4 डाल कर शुष्क किया गया। फिर इस विलयन का अभिकर्मक-ब्लैंक विलयन के विरुद्ध अवशोषणांक मापा गया।

परिणाम तथा विवेचना

Pd(II) का स्पेक्ट्रमी निर्धारण 330 nm (λ_{max}) और Co(II) का 340 nm पर किया गया। Pd(II) और Co(II) के लिये बीयर-नियम का अनुसरण क्रमशः 8.9 तथा 5.3 पी० पी० एम० तक हुआ। सेंडलस संवेदनशीलता ($\mu g\ cm^{-2}$) और ϵ मान ($mol^{-1}\ cm^{-1}$) Pd(II) के लिये क्रमशः

0.0043 और 31500 तथा Co(II) के लिये क्रमशः 0.0052 और 11250 प्राप्त हुये। विजातीय आयनों के लिये सहनशीलता सीमा सारणी 1 और 2 में दी गई हैं। द्रव-द्रव विधि द्वारा ϵ मान Co(II) और Pd(II) के लिये क्रमशः 11376 तथा 9540 थे। इस प्रकार Pd(II) के लिये प्रस्तुत विधि द्रव-द्रव निष्कर्षण विधि से तीन गुना अधिक संवेदनशील है। इस विधि से अधिक आयनों (धनायनों तथा ऋणायनों) का व्यतिकरण दूर किया जा सकता है और इस प्रकार यह विधि साधारण द्रव-द्रव विधि से अधिक उपयोगी है।

निर्देश

1. शर्मा, आर० के०, तथा सिंघवानी, एस० के०, 'टैलन्टा,' 1988, **35**, 661.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

कुछ डाईऐमीनों के साथ कापर मिथाक्सिबेन्जोऐट के संकर

एन० कुमार, वीना पंडिता तथा नम्रिता
पोस्ट ग्रेजुएट डिपार्टमेंट आफ केमिस्ट्री, जम्मू विश्वविद्यालय, जम्मू

सारांश

कॉपर (II) मिथाक्सिबेन्जोऐट तथा डाईऐमीन संलग्नियों की अभिक्रिया से कुछ संकरों का विश्लेषण किया गया। यह सभी संकर नीले अथवा बैंगनी रंग के हैं और वायु में स्थायी हैं। यह संकर 1:2 रससमीकरणमितिय हैं। चालकता, चुम्बकीय आघूर्ण, इलेक्ट्रानिक तथा अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी से स्पष्ट हुआ कि ये सभी संकर उदासीन, अनुचुम्बकीय, ऐककेन्द्रीय, विकृत अष्टफलकीय संरचना वाली प्रजातियां हैं।

Abstract

Complexes of Cu(II) methoxybenzoates with some diamines. *By* N. Kumar, Veena Pandita and Namrita, Post-Graduate Department of Chemistry, University of Jammu.

Complexes of Cu(II) methoxyybenzoate have been prepared by the interaction of some diamine ligands and the parent carboxylate. All the complexes formed are blue or violet in colour and stable in air. These complexes are of 1:2 stoichiometry. Conductivity, magnetic moment, electronic and infrared spectral studies show that the complexes are paramagnetic, monomeric species of distorted octahedral stereochemistry.

यद्यपि कापर (II) कार्बोक्सिलेटों के ऐलीफेटिक डाइऐमीनों के संकुलों का अध्ययन हुआ है तथापि अभी तक कॉपर (II) मिथाक्सिबेन्जोऐटों के ऐथिलीन डाइऐमीन, 1, 2-प्रोपीलीन डाईऐमीन तथा 1, 3-प्रोपीलीन डाईऐमीन के साथ संकरों पर कोई भी प्रपत्र प्रकाशित नहीं हुआ है। विभिन्न कॉपर (II) कार्बोक्सिलेट जो कि एल्केनोयक, हैलोएल्केनोयक और ऐराइल कार्बोक्सिल अम्ल के व्युत्पन्न हैं, डाई-ऐमीनों के साथ मोनो तथा बिस-संकर बनाते हैं। ये संकुल प्राय: उदासीन एवं वर्गसमतलीय अथवा विकृत अष्टफलकीय संरचना वाले होते हैं। इन सब यौगिकों का चुम्बकीय आघूर्ण मान तनु चुम्बकीय आघूर्ण मान वाले एककेन्द्रीय संकुलों के समान पाया गया है। ऐथिलीन डाईऐमीन, 1, 2-प्रोपीलीन

डाईऐमीन तथा 1, 3-प्रोपीलीन डाईऐमीन के कॉपर (II) मिथाक्सिबेन्जोऐटों के प्रति व्यवहार के तुलनात्मक अध्ययन के विचार से इन ऐमीनों के कॉपर (II) आर्थो, मेटा तथा पैरा मिथाक्सिबेन्जोऐटों के साथ संकुलों का संश्लेषण किया गया। इन संकुलों के स्वभाव तथा संरचनात्मक अध्ययन करने के लिए (1) तत्व विश्लेषण (2) चालकता (3) चुम्बकीय आघूर्ण (4) इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रमी (5) तथा अवरक्त स्पेक्ट्रमी विधियों का प्रयोग किया गया।

प्रयोगात्मक

कॉपर (II) सल्फेट पेंटाहाईड्रेट (बी० डी० एच०, ऐनालार) को बिना शुद्ध किये प्रयोग किया गया। मिथाक्सिबेन्जोइक अम्ल (बी० डी० एच०) को गर्म पानी से पुनःक्रिस्टलन की विधि से शुद्ध किया गया और उसकी शुद्धता की जांच उनके गलनांक से की गई। संलग्नी जैसे कि एथिलीन डाइऐमीन (एस० डी०) 1, 2-प्रोपीलीन डाइऐमीन (रीडल) तथा 1, 3-प्रोपीलीनड ाइऐमीन (फ्लूका ऐ० जी०) को पहले पोटैशियम हाइड्राक्साइड के ऊपर रखा गया और तत्पश्चात् इन संलग्नियों को आसवन द्वारा शुद्ध किया गया।

कॉपर का आकलन नकारात्मक विधि से कॉपर थायोसासनाइड बना कर किया गया। इन संकुलों का चालकता अध्ययन मेथनॉल में मिलीग्रामाणव विलयन में किया गया। चुम्बकीय आघूर्ण का अध्ययन गाए-विधि से कक्षताप पर किया गया। इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रा मेथनॉल विलयन में लिया गया। कुछ संकुलों का डिफ्यूज रिफ्लकटेन्स स्पेक्ट्रा 320 nm से 1000 nm के परिसर में लिया गया। इनका अवरक्त स्पेक्ट्रा न्यूजोल मल्ल अथवा पोटैशियम ब्रोमाइड विन्डोज में अभिलेख किया गया।

कॉपर (II) आर्थोमेटा तथा पैरा मिथाक्सिबेन्जोएट बनाने की विधि :

इन मिथाक्सिबेन्जोऐटों को लवण लुप्तिकरण विधि से बनाया गया। उपयुक्त मिथाक्सिबेन्जोइक अम्ल (0.05 ग्राम अणु) को 150 मिलीलीटर गर्म पानी में घोला गया और इसमें (0.05) ग्राम अणु) सोडियम हाइड्राक्साइड का जलीय विलयन डाला गया। इस विलयन का पी० एच० तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से लगभग 4.5 पर समायोजित किया गया। इस गर्म विलयन में अब (0.03 ग्राम अणु) कापर सल्फेट पेंटाहाइड्रेट निरन्तर विलोडन करते हुए डाला गया। एकाएक संकुल अवक्षेपित हो गया। इस संकर को छानकर अलग कर वायु में शुष्क किया गया। संकरों की शुद्धता को धातु विश्लेषण द्वारा जांचा गया।

कॉपर (II) मिथाक्सिबेन्जोऐटों के संकुलों के ऐलीफैटिक डाइऐमीनों के साथ योगात्मक यौगिक बनाने की विधि :

यह संकर कापर (II) आर्थो, मेटा तथा पैरा मिथाक्सिबेन्जोएटों को एथिलीन डाइऐमीन, 1, 2 प्रोपीलीन डाइऐमीन तथा 1,3-प्रोपीलीन डाइऐमीन के साथ मेथेनॉल माध्यम में पश्चवाहित अथवा बिना पश्चवाहित अभिक्रिया से बनाये गये। ये सब संकर ऊपर प्राप्त अभिक्रिया मिश्रण को सांद्र करने पर

प्राप्त हुए जो नीले अथवा बैंगनी रंग के थे। संलग्नी की मात्रा का इनकी रससमीकरणमितिय पर कोई प्रभाव नहीं पाया गया जो कि 1:2 है। कापर (मैटो-मिथाक्सिबेन्जोऐटे)$_2$ में 1.2 प्रोपीलीन डालने पर एक बैंगनी रंग का संकर एकाएक अवक्षेपित हो गया जिसे फिल्टर करके अलग कर लिया गया और मातृद्रव को सान्द्रित करने पर एक और नीले रंग का यौगिक प्राप्त हुआ। यह दोनों संकुलों का धातु-विश्लेषण करने पर 1:2 अनुपात पाया गया जिनका सूत्र $(Cu(O_2CC_6H_4OCH_3-m)_2$ निर्धारित हुआ। इस प्रकार प्राप्त हुए अशोधित संकरों को उपयुक्त विलयनों से धोया गया और कैल्सियम क्लोराइड के ऊपर निर्वात जलशोषित्र में शुष्क किया गया।

परिणाम तथा विवेचना

इस अध्ययन में बनाये गये सभी संकर ठोस, क्रिस्टलीय और वायु में स्थायी हैं। यह सभी ध्रुवीय कार्बनिक विलायकों, यथा ऐथेनाल, मेथेनाल और ऐसीटोन में विलेयी हैं और अध्रुवीय विलायकों यथा बेन्जीन तथा नाइट्रोबेन्जीन में अपूर्णतया विलेय हैं। तत्व-विश्लेषण (सारणी 1) के आधार पर 1:2 अनुपात के बिस-ऐमीन संकर पाये गये जिनको निम्नलिखित ढंग से सूचित किया गया।


$$[Cu(O_2CCR)_2L_2]$$

जहाँ R=आर्थो, मेटा अथवा पैरा-$CH_3OC_6H_4$ है और L=ऐथिलीन डाइऐमीन, 1,2 प्रोपीलीन. डाइऐमीन अथवा 1, 3 प्रोपीलीन डाइऐमीन हैं। ग्रामाणव चालकता के मान 40 से 75 cm^2ohm^{-} $mole^{-1}$ (सारणी 1) के परिसर में हैं जो एक-एक संयोजी विद्युतअपघट्य के मान की अपेक्षा अति कम पाये गये। इससे यह निष्कर्ष निकला कि यह संकर विद्युतअनपघट्य और सहसंयोजक है।

चुम्बकीय आघूर्ण अध्ययन

कापर (II) आयन एकल आयन होने के कारण[9] इसमें केवल एक ही अयुग्मित इलेक्ट्रान रहता है और इसका सैद्धांतिक (केवल स्पिन) मान 1.73 बोरमैगनेटान है। इसके दोनों, चतुष्फलकीय तथा अष्टफलकीय संकर क्यूरी-वाईज सिद्धांत का पालन करते हैं। इनका चुम्बकीय आघूर्ण मान एक ही परिसर में आता है चाहे इनकी त्रिविम संरचना कुछ भी हो। इस शोधकार्य में प्राप्त हुए सभी संकरों का चुम्बकीय आघूर्ण मान एक ही परिसर में आता है (सारणी 2) क्योंकि इन सब संकरों के चुम्बकीय आघूर्ण मान कापर (II) कार्बोक्सिलेट के पूर्व प्रकाशित संकरों के चुम्बकीय आघूर्ण मानों से मिलते हैं। इसलिए इन संकरों को तनु चुम्बकीय, एककेन्द्रीय और विकृत अष्टफलकीय संरचना वाले निर्धारित किया गया।

इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रमिकी

कापर (II) कार्बोक्सिलेट संकरों में 660-740 nm के परिसर में एक प्रबल चौड़ा बैंड आता है जिसे $d_{xy}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ संक्रमण के लिए निर्दिष्ट किया गया है। इस बैंड की स्थिति तथा तीव्रता अक्षीय संलग्नी की प्रकृति से प्रभावित होती है। इस शोधकार्य में बनाये गये संकर मेथेनाल विलयन में 525−624 के मध्य केवल एक चौड़ा बैंड प्रदर्शित करते हैं (सारणी 2)। बैंड कापर (II) के बिस-

डाईऐमीन के अन्य संकुलों में पाये जाने वाले बैंड के समान हैं जिनकी विकृत अष्टफलकीय संरचना होती है और इस बैंड को dxy. $dyz \rightarrow dx^2 - y^2$ संक्रमण से उद्गमित माना जाता है। कुछ संकरों का डिफ्यूज रिफ्लक्टेन्स स्पेक्ट्रम भी अभिलेखित किया गया। इस स्पेक्ट्रा से पता चलता है कि इन संकरों की संरचना ठोस अवस्था तथा विलयन में एक समान होती है।

सारणी 1

कापर (II) मिथाक्सिबेन्जोएटों का ऐलीफैटिक डाईऐमीनों के साथ संकुलों के वैश्लेषिक तथा भौतिक आंकड़े

	संकुल	रंग	तत्व विश्लेषण प्रेक्षित/परिकलित			चालकता $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$
1.	$Cu(O-OCH_3C_6H_4COO)_2(en)_2$	हल्का नीला	13.00 (13.07)	49.20 (49.43)	6.17 (6.17)	47.60
2.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(en)_2$	बैंगनी	12.82 (13.07)	49.23 (49.43)	6.0 (6.17)	75.13
3.	$Cu(P-OCH_3C_6H_4COO)_2(en)_2$	जामुनी नीला	12.88 (13.07)	49.16 (49.43)	6.02 (6.17)	65.85
4.	$Cu(o-OCH_3C_6H_4COO)_2(1.2\text{-}pn)_2$	बैंगनी	12.09 (12.35)	51.35 (51.41)	6.48 (6.62)	19.34
5.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(1, 2pn)_2$	बैंगनी तथा नीला	12.05 (12.35)	51.28 (51.41)	6.52 (6.62)	52.71
6.	$Cu(p-OCH_3C_6H_4COO)_2(1, 2pn)_2$	बैंगनी	12.14 (12.35)	51.25 (51.41)	6.54 (6.62)	65.32
7.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(1, 3pn)_2$	जामुनी नीला	12.22 (12.35)	51.32 (51.41)	6.58 (6.62)	40.85
8.	$Cu(p-OCH_3C_6H_4COO)_2(1, 3pn)_2$	बैंगनी	12.10 (12.35)	51.40 (51.41)	6.60 (6.62)	66.85

en=ऐथिलीन डाईऐमीन
pn=प्रोपीलीन डाईऐमीन

सारणी 2

चुम्बकीय आघूर्ण तथा इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रमी आंकड़े

	संकुल	μeff 293°K (बोर मैग्नेटान)	बैंड उच्चिष्ठ (μnm) मेथेनॉल में
1.	$Cu(o-O(H_3C_6H_4COO)_2(en)_2$	1.83	624
2.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(en)_2$	1.87	560
3.	$Cu(p-OCH_3C_6H_4COO)_2(en)_3$	1.88	592
4.	$Cu(o-OCH_3C_6H_4COO)_2(1, 2pn)_2$	1.97	624
5.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(1,2pn)_2$	—	575^डी
6.	$Cu(p-OCH_3C_6H_4COO)_2(1,2pn)_2$	1.80	525^डी
7.	$Cu(m-OCH_3C_6H_4COO)_2(1,3pr)_2$	1.90	624
8.	$Cu(p-OCH_3C_6H_4COO)_2(1,3pn)_2$	1.83	592

डी=डिफ्यूज़ रिफेल्कटेन्स स्पेक्ट्रा

अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी

इन संकरों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों की व्याख्या संलग्नी के धातु-कार्बोक्सिलेट के उपसहसंयोजन पर संलग्नी कंपन में सूत की तुलना से की जाती है। इन संकरों में N—H तनन आवृतियाँ निम्न माप की हैं और सृतित होती हैं जिससे यह संकेत मिलता है कि संलग्नी का उपसहसंयोजन नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा होता है। ऐथिलीन डाइऐमीन, 1, 2-प्रोपीलीन डाइऐमीन तथा 1.3 प्रोपीलीन डाइऐमीन के लिए तीन स्केलटल तनन आवृतियाँ 1130, 1095 तथा 830; 1140, 1160 तथा 860 और 1100, 1060 तथा 860 तरंग संख्या पर क्रमशः आती हैं जिनमें अधिकतर C—C तथा C—N बंधक होते हैं। उपसहसंयोजन के पश्चात् इन तीन कंपनों में से केवल एक हो प्रबल बैंड के रूप में लगभग 1050 तरंग संख्या (ऐथिलीन डाइऐमीन संकर), 1070 तरंग (1, 2 प्रोपीलीन डाईऐमीन) पर 1090 तरंग संख्या (1, 3 प्रोपीलीन डाइऐमीन संकर) पर आता है। बिस डाइऐमीन संकरों की असममित कार्बोनायल तनन आवृतियाँ 1620—1600 तरंग संख्या के परिसर में आती हैं जो कि कापर (II) कार्बोक्सिलेट संकरों में आने वाली तनन आवृति के मान से अधिक है जिससे इस बात की पुष्टि होती है कि डाइऐमीन संलग्नी कार्बोक्सिलेट अणु के कापर (II) आयन से उपसहसंयोजित हैं। क्योंकि मल्लिग पदार्थ भी इसी क्षेत्र में अवशोषण करता है जिसमें COO सममित तनन आवृतियाँ पाई जाती हैं। इसलिए इन तनन आवृतियों को स्पष्ट रूप से निर्दिष्ट नहीं किया जा सकता। इस कारण कार्बोक्सि लेट समूह की बंधुता की विधा चुम्बकीय तथा इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रमी अध्ययन से निर्धारित की गई जो

संकेत करते हैं कि यह संकर एककेन्द्रीय, षष्टउपसहसंयोजी तथा विकृत अष्टफलकीय संरचना वाली प्रजातियाँ हैं।

निर्देश

1. रीजो, एच०, 'सुओम० केम०' 1973, **1** 346 'केमि० एबस्ट्र०,' 1973 **78**,103046.
2. शुक्ला, पी० आर० तथा नेरान, जी०, 'जर्न० इंडिय० केमि० सोसा०, 1967, **44**, 552.
3. मलनिक, एम०, 'ऐक्टा० केमि० स्केन्ड०.' 1971, **25**, 669.
4. अगला, आर० तथा सन्डबैग,एम० 'फिन० केमि० लैंट;' 1978 **1**,43; 'केमि० एबस्ट्र० 1974, 81, 178546.
5. मलनिक, एम० तथा नैजेन्न, आर०, 'सुओम० केम०' 1970, **43B**, 18.
6. मलनिक, एम० तथा नैजेन्न, आर०, 'सुओम० केमo,' 1969, **42B**, 276.
7. लीवर, ए० बी० पी०, 'जर्न० इनआर्ग०' न्यूक० केमि०, 1965, **27**, 149.
8. हाथावे, बी० जे०, बोलिंग, डी० ई०, नीकोलस, पी० तथा प्रोक्टर, आई० एम०, 'जर्न० केमि० सोसा० (ए)' 1969, 319.
9. डूबीस्की, एल० तथा मार्टिन, आर० एल०, 'इनार्ग० केमि०,' 1966, **5**,2203.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

क्लोरेमफेनीकॉल के Mn(II) तथा Mg(II) संकुलों का विभवमापी अध्ययन

पुरुषोत्तम बी० चक्रवर्ती तथा कु० मंजु अग्रवाल
स्नातकोत्तर तथा शोध प्रयोगशाला, शासकीय मोतीलाल विज्ञान आदर्श महाविद्यालय, भोपाल

सारांश

विस्तृत प्रभाव वाली प्रतिजैविक औषधि क्लोरेमफेनीकॉल की जैविक दृष्टि से महत्वपूर्ण धातु आयनों, Mn(II) तथा Mg(II) के साथ क्रिया का अध्ययन 1:1 (आयतनश:) जल: ऐसीटोन विलयनों में चालकतामापी तथा विभवमापी विधियों की सहायता से किया गया। 35° ताप तथा 0.1 M ($NaClO_4$) आयनिक सांद्रता पर 1:1 (आयतनश:) जल: एसीटोन विलयनों में क्लोरेमफेनीकॉल उक्त धातु-आयनों के साथ ML तथा ML_2 संकुल बनाता है। इरविंग-रोसॉटी विधि द्वारा परिकलित स्थायित्व स्थिरांकों के मान Mg(II) संकुल का अधिक स्थायित्व दर्शाते हैं। औषधि के प्रेक्षित प्रतिजैविक प्रभाव की व्याख्या के लिये, Mg(II) संकुल की सम्भावित हिस्सेदारी के लिये एक क्रियाविधि भी प्रस्तावित की गई है।

Abstract

Potentiomentric study of Mn(II) and Mg(II) complexes of chloramphenicol. *By* Purushottam B. Chakrawarti and Km Manju Agarwal, Chemistry Department, Government Motilal Vigyan Adarsh Mahavidyalaya, Bhopal.

Interaction of chloramphenicol, a wide spectrum antibiotic drug, with biologically important Mg(II) and Mn(II) ions in aqueous-acetone (1:1 V/V) solutions has been traced using conductometric and potentiometric studies. The stoichiometry of the complexes has been traced using Nair and Pande's monovariation method by conductometric and pH titrations, while proton ligand and metal ligand formation constants have been computed using Irving-Rossotti method in 1:1 (V/V) aqueous-acetone solution at 35°C and 0.1M($NaClO_4$)-ionic strength. The results indicate formation of M:L 1:1 and 1:2 complexes in stepwise manner with Mg(II) complex, registering higher stability over that of the Mn(II) complex. A

probable mechanism for the participation of the Mg(II)-complex in the observed antibacterial action of the drug has been discused.

प्राकृतिक जैविक क्रियाओं में अपनी महती भूमिका के अतिरिक्त, धातु संकुल औषधियों की जैविक क्रियाविधि में भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं क्योंकि धातु संकुलन के बाद औषधि में कुछ महत्वपूर्ण भौतिक गुण उत्पन्न हो जाते हैं। औषधि की क्रिया-विधि को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों में से इसका तनाव-रहित कीलेट वलय बनाना पर्याप्त महत्वपूर्ण है[1, 2]। ऐसी मान्यता है कि मूल औषधि की तुलना में इसके धातु संकुलों की क्रिया-अवधि अधिक और कुप्रभाव कम होते हैं; क्योंकि इनकी विसरण-सामर्थ्य अधिक और रक्त में सांद्रता उच्च होती है[3, 4]।

क्लोरेमफेनीकॉल एक विस्तृत प्रभाव वाली प्रतिजैविक औषधि है, जो ग्राम धनात्मक तथा ग्राम ऋणात्मक दोनों प्रकार के बैक्टीरिया पर प्रभावकारी होती है। प्रस्तुत शोध पत्र में, 1:1 (आयतनशः) जल-ऐसीटोन विलयनों में 30° ताप और 0.1 M ($NaClO_4$) आयनिक सांद्रता पर, कुछ जैविक महत्व के धातु आयनों के प्रति क्लोरेमफेनीकॉल की संकुलन प्रवृत्ति के अध्ययन के परिणाम दिये गये हैं।

विलयनों में बनने वाले संकुलों का भारशः अनुपात, नायर तथा पांडे की एक-परिवर्तन विधि[5] का उपयोग करते हुए चालकतामापी अनुमापनों द्वारा ज्ञात किया गया। किन्तु, प्रोटॉन-लिगेंड तथा धातु-लिगेंड स्थायित्व स्थिरांक इरविंग-रोसॉटी[6] द्वारा परिवर्तित, केलविन-जेरम की पी० एच० अनुमापन विधि द्वारा परिकलित किये गये।

प्रयोगात्मक

प्रयोग में लाये गये सभी रसायन उच्च शुद्धता वाले ए० आर० या एस० एम० कोटि के थे। शुद्ध क्लोरेमफेनीकॉल औषधि साराभाई केमिकल्स, बड़ौदा (भारत) से प्राप्त की गयी।

चालकतामापी अनुमापनों के लिये 'सिस्ट्रोनिक्स' का चालकतामापी यन्त्र न० 304 उपयोग में लाया गया। पी० एच० अनुमापन सिस्ट्रोनिक्स के डिजीटल पी० एच० मीटर, मॉडल 335, पर किये गये। सभी अध्ययनों में 1:1 ऐसीटोन-जल (आयतनशः) मिश्रण उपयोग में लाया गया।

लीगैंड के आयनन-साम्य के अध्ययन तथा स्थायित्व स्थिरांकों की गणना के लिये इरविंग-रोसॉटी की विधि उपयोग में लायी गयी। इसके लिये निम्नलिखित स्थिरतापित-विलयन कार्बोनेट मुक्त 0.1 M NaOH विलयन द्वारा अनुमापित किये गये :

(अ) 5 मिली० 0.004 M $HClO_4$

(ब) मिश्रण (अ) +10 मिली० 0.01 M क्लोरेमफेनीकॉल विलयन

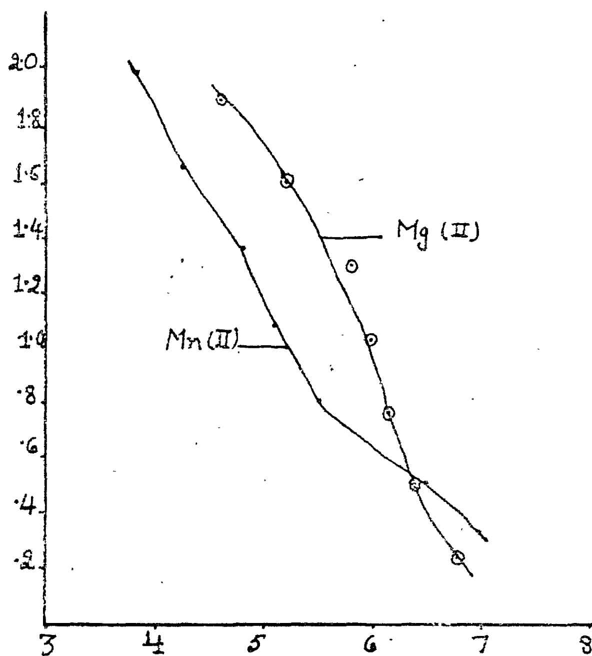
(स) मिश्रण (ब) +5 मिली० 0.002 M धातु आयन विलयन

उपर्युक्त सभी प्रकरणों में कुल आयतन 1:1 (आयतनशः) ऐसीटोन-जल मिश्रण से 50 मिली॰ रखते हुए, आयनिक सांद्रता 0.1 M रखने के लिए आवश्यक मात्रा में 1.0 M सांद्रता का $KClO_4$ विलयन मिलाया गया। 1:1 ऐसीटोन-जल में पी॰ एच॰ का सुधार वान यीटर्ड एवं ह्रास की विधि द्वारा किया गया।

प्रत्येक प्रकरण में, मिलाये गये क्षार पर प्राप्त पी॰ एच॰ मानों को आलेखित करने पर प्राप्त, अनुमापन-वक्रों के बीच के क्षैतिज अन्तरों के मानों से $\bar{n}A$, $\bar{n}$ तथा pL के मान, इरविंग-रोसॉटी[6] द्वारा दिये गये समीकरणों की सहायता से परिकलित किये गये। इनकी सहायता से 35° पर प्रोटॉन-लिगैंड सम्भवन स्थिरांक के मान निम्नलिखित समीकरण की सहायता से प्राप्त किये गये :

$$pKa = pH + \log \frac{\bar{n}A}{1-\bar{n}A}$$

धातु लीगैंड स्थायित्व स्थिरांकों के मान सीधे सम्भवन-वक्र (चित्र 1) से प्राप्त किये गये। संशोधित मानों की गणना निम्नतम-वर्ग विधि द्वारा की गयी, जो सारणी 1 में दिये गये हैं।

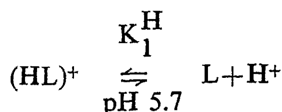


चित्र 1

परिणाम तथा विवेचना

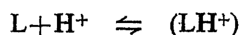
चालकता तथा विभवमापी अनुमापनों से संकेत मिलता है कि क्लोरेमफेनीकॉल Mn(II) तथा Mg(II) आयनों के साथ धातुः लीगैंड 1:1 तथा 1:2 संकुल बनाता है।

पी० एच० अनुमापन वक्रों के अध्ययन से स्पष्ट होता है कि लीगैंड वक्र अम्ल के वक्र से पीछे रहता है। वक्रों की स्थिति एक तुल्यांकी प्रोटॉन लीगैंड के प्रति मोल से संयुक्त होने को प्रदर्शित करती है। यह प्रोटॉन, अम्लीय माध्यम में, लीगैंड के द्वितीयक नाइट्रोजन से संयुक्त होगा। यह प्रोटॉन 5.7 पी० एच० तक आयनित हो जाता है। इस तरह प्रोटॉन युक्त क्लोरेमफेनीकॉल (H^+L) के आयनन का साम्य निम्नलिखित रूप में व्यक्त किया जा सकता है :



$$(HL)^+ \underset{pH\ 5.7}{\overset{K_1^H}{\rightleftharpoons}} L + H^+$$

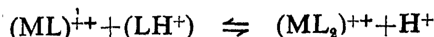
धातु वक्रों के अध्ययन से स्पष्ट है कि प्रोटॉन-युक्त लीगैंड-अणु धातु आयनों से क्रिया करता है। इस क्रिया के दौरान लीगैंड से प्रोटॉन विस्थापित होता है और इस तरह धातु वक्र अन्ततः लीगैंड वक्र से पृथक होकर अम्ल वक्र को लगभग ढँकता हुआ आगे निकल जाता है। अतः संकुलन-अभिक्रिया निम्न-लिखित रूप में दर्शायी जा सकती है :



$$L + H^+ \rightleftharpoons (LH^+)$$



$$(LH^+) + M^2 \rightleftharpoons (ML)^{++} + H^+$$



$$(ML)^{++} + (LH^+) \rightleftharpoons (ML_2)^{++} + H^+$$

जहाँ $M^{2+} = Mg^{++}, Mn^{++}$

सम्भवन वक्रों के अध्ययन से स्पष्ट है कि लीगैंड अणुओं का धातु आयनों से योग पदशः होता है अर्थात् लीगैंड के एक अणु के धातु आयन से योग के फलस्वरूप बना 1:1 संकुल लीगैंड के दूसरे अणु से तब तक क्रिया नहीं करता, जब तक कि 1:1 संकुल 60% से अधिक मात्रा में न बन जाये।

सारणी 1

क्लोरेमफेनीकॉल संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक

ताप=35°C μ=.1 M ($NaClO_4$)

क्रमांक	धातु संकुल	$\log K_1$	$\log K_2$
1.	(H^+)	5.69	—
2.	Mn(II)	6.33	4.55
3.	Mg(II)	6.54	5.28

स्थायित्व स्थिरांकों (सारणी 1) के मान बताते हैं कि Mg(II) संकुल, Mn(II) संकुल की तुलना में अधिक स्थायी है।

क्लोरेमफेनीकॉल एक विस्तृत प्रभावशाली प्रतिजैविक औषधि है, जो जीवाणु (बैक्टीरिया) के एमीनों-अम्ल-उपापचयन में बाधा डालती है। पूर्व प्रकाशित साहित्य बताता है कि यह जीवाणु 7 औंम-राइबोसोमों को प्रभावित करके, प्रोटीन संश्लेषण में बाधा पहुँचाता है। राइबोसोम में Mg(II) आयन प्रचुर मात्रा में पाये जाते हैं। प्रस्तुत अध्ययन से प्राप्त परिणाम बताते हैं कि क्लोरेमफेनीकॉल की Mg(II) आयनों से बन्धुता पर्याप्त अधिक है और यह धातु: लिगैंड 1:1 तथा 1:2 संकुल पदशः बनाता है। अतः यह सम्भव है कि औषधि-धातु का कीलेट राइबोसोम से संयुक्त होकर, धातु-सेतु वाला औषधि-राइबोसोम मिश्रित-संकुल बना ले और इस तरह वैक्टीरिया (जीवाणु) कोशा में प्रोटीन-संश्लेषण को रोककर प्रेक्षित प्रतिजैविक क्रिया उत्पन्न करे।

निर्देश

1. ऐल्बर्ट, ए०, गोल्डेक तथा स्टोने, बी०, 'विट्रिक जर्न० एक्स्पेट पैथे', 1945, **26**, 160.

2. एल्बर्ट, ए०, गोल्डेक तथा बॉलफोर, 'वही', 1947, **28**, 69.

3. एल्बर्ट, ए० तथा रीस, सी० डब्ल्यू० 'नेचर', 1956, **177**, 433.

4. बेनवर्ग, ई० डी० 'बैक्टीरियल रिसर्च' 1957, **21**, 46.

5. नायर, एम० आर० तथा पाण्डे, सी० एस० 'प्रोसी० इण्डि० एकेड० साइंस', 1948, **27A**, 284.

6. इरविंग, एच० एम० तथा रोसोटी, एच० एस० 'जर्न० केमि० सोसा०', 1954, 2904.

7. फ्लोरेंस, ए० टी० तथा ऐटवुड, डी० "फिजिकल प्रिंसिपल्स ऑफ फार्मेसी" मैकमिलन, लन्दन, प्रथम संस्करण, 1981.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

एन एन बिस (1-हाइड्राक्सी-2-मेथाक्सी फेनिल) 4-4-बाई फेनिल डाइइमीन शिफ क्षारक के प्रोटान लीगैंड संभवन स्थिरांक एवं ZrO^{++} के साथ बने संकुल स्थिरांक

पुरुषोत्तम बी० चक्रवर्ती तथा अशोक कुमार मैनी
स्नातकोत्तर एवं शोध प्रयोगशाला, रसायन विभाग,
शासकीय मोतीलाल विज्ञान महाविालय, भोपाल

सारांश

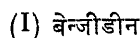
बेन्जीड़ीन एवं वेनीलीन के शिफ-क्षारक, NN' बिस (1-हाइड्राक्सी 2 मेंथाक्सी फेनिल) 4.4 बाइफेनिल डाइइमीन, के प्रोटान-लीगैंड संभवन स्थिरांक 35° एवं 45° से० तथा 0.1M आयनिक सांद्रता पर इर्विग-रॉसोटी की पी० एच० अनुमापन विधि द्वारा परिकलित किये गये हैं। शिफ क्षारक के आयनन साम्य की विवेचना के साथ, ZrO^{++} के साथ बने संकुल के स्थायित्व स्थिरांकों के मान भी इन्हीं तापों एवं इसी आयनिक सांद्रता पर प्रस्तुत किये गये हैं।

Abstract

Study of proton ligand formation constants of NN bis [1. hydroxy-2. methoxy phenyl] 4-4 biphenyl diamine Schiff base and stability constants of its ZrO^{++} complexes. *By* Purushottam B. Chakrawarti and Ashok Maini, Chemical Laboratory Motilal Vigyan Mahavidyalaya, Bhopal.

Proton ligand and metal ligand formation constants of Van-Ben (a Schiff-base derived from condensation of vanillin and benzidine in 2:1 ratio) and its ZrO^{++} complex have been calculated at 35° and 45°C and at 0.1 M (KNO_3) ionic strength. In acidic medium the ligand exists as a diprotonated species, thus showing four steps of ionisation.

बेन्जीडीन 4.4 बाइफेनिल डाइऐमीन (I), कई अकार्बनिक आयनों की पहचान के लिए एक महत्वपूर्ण अभिकर्मक है[1]। यह कैंसर पैदा करने वाले अणुओं में से भी एक है। इससे काम करने वाले व्यक्तियों में ब्लेडर कैंसर के प्रमाण मिले हैं[2]।



(I) बेन्जीडीन (II) बेन्जीडीन-वेनीलीन शिफ क्षारक

बेन्जीडीन के सेलिसिलाल्डिहाइड[3] तथा ऐसीटिल ऐसीटोन[4] के साथ बने शिफ-क्षारकों और उनके धातु संकुलों का अध्ययन साहित्य में काफी मिलता है। हाल ही में बेंन्जीडीन के वेनीलीन के साथ बने शिफ-क्षारक के Cu(II) संकुल का वर्णक्रमलेखीय अध्ययन प्रकाश में आया है[5]। किन्तु इस शिफ क्षारक के प्रोटान लीगेंड संभवन स्थिरांक तथा आयनन साम्य की कोई जानकारी उपलब्ध नहीं है। प्रस्तुत शोधपत्र में बेन्जीडीन, वेनीलीन शिफ क्षारक NN′ बिस (1 हाइड्राक्सी 2-मेथाक्सी फेनिल) 44 बाइफेनिल डाइइमीन (II), तथा ZrO^{++} के साथ बने इसके संकुल के स्थायित्व स्थिरांक 35° तथा 45° से ताप और 0.1M आयनिक सांद्रता पर प्रस्तुत किये गये हैं। साथ ही इस शिफ क्षारक के आयनन साम्य एवं धातु संकुल बनाने की क्रियाविधि पर भी प्रकाश डाला गया है।

प्रयोगात्मक

इस शोध कार्य में प्रयोग में लाये गये सभी रसायन उच्च शुद्धता वाले ए० आर० तथा एस० एम० कोटि के थे। बेन्जीडीन एस० एम० तथा वेनीलीन ई० मर्क से प्राप्त किये गये। जिरकोनिल क्लोराइड, ए० आर० बी० डी० एच० कोटि का उपयोग में लाया गया।

शिफ क्षारक का निर्माण

वेनिलीन और बेन्जीडीन के ऐल्कोहली विलयनों को 2 : 1 आणविक अनुपात में मिलाकर पश्चवाहित करने पर पीले रंग का शिफ क्षारक पृथक होता है जिसे छानकर ऐल्कोहल द्वारा पुनर्क्रिस्टलित किया गया। शिफ क्षारक, ऐल्कोहल, क्षार तथा डाइआक्सेन में विलेय है।

भारशः अनुपातमिति

शिफ क्षारक तथा ZrO^{++} आयन के बीच बनने वाले संकुल में भारशः अनुपात निकालने के लिये शिफ क्षारक का 0.01 M तथा धातु लवण का 0.1 M विलयन 50 प्रतिशत (आयतनशः) ऐल्कोहल-जल मिश्रण में बनाया गया।

भारशः अनुपात निकालने के लिये नायर एवं पांडे की मोनोवेरिएशन (एक परिवर्तन) विधि[6] का उपयोग करते हुए चालकतामापी अनुमापन किये गये। इस हेतु डब्लू० टी० डब्लू० एल० बी० आर० जर्मनी का, डूबने वाली सेल वाला चालकतामापी यंत्र उपयोग में लाया गया।

प्रोटान लीगेंड एवं मेटल लीगेंड संभवन स्थिरांक

प्रोटान लीगेंड एवं मेटल लीगैंड के संभवन स्थिरांक निकालने के लिए जेरम केल्विन की[7] इरविंग-रासोटी द्वारा परिवर्तित[8] पी० एच० अनुमापन विधि उपयोग में लायी गयी। इस हेतु निम्न-लिखित, निश्चित ताप पर रखे गये, विलयनों के मिश्रण 50 प्रतिशत (आयतनशः) एथेनॉल-जल के माध्यम में कार्बोनेट से मुक्त 0.1 M KOH विलयन द्वारा अनुमापित किये गये :

(ए) 5 मि० ली०

(ब) मिश्रण (ए)+10 मि० ली० 0.01M शिफ क्षारक विलयन

(सी) मिश्रण (बी)+5 मि० ली० 0.002 M धातु विलयन

अनुमापन के लिये एक विशिष्ट दोहरी दीवाल वाली 100 मि०ली० आयतन की सेल का उपयोग किया गया। इस सेल के बाहरी जैकेट में निश्चित ताप वाले जल को सतत् प्रवाहित रखने की व्यवस्था रखी जाती है।

सेल में प्लास्टिक का ढक्कन लगा रहता है, जिसमें इलेक्ट्रोडों, ब्यूरेट की नोजी तथा नाइट्रोजन प्रवाहित करने के लिये नलिका के लिए उपयुक्त छेद रहते हैं।

सभी विलयनों की आयनिक सान्द्रता आवश्यक परिमाण में 1.0M KNO_3 का विलयन मिलाकर 0.1 M रखी गयी तथा विलयनों का कुल आयतन 50 मि०ली० रखा गया। 50 प्रतिशत एथेनॉल-जल के मिश्रण में पी० एच० मानों में आवश्यक सुधार वान-यीटर्ट और हास[9] की परिकलन विधि द्वारा किए गये।

अम्ल, लीगैंड एवं धातु के अनुमापनों से प्राप्त पी० एच० वक्रों में अन्तर के उपयोग से $\bar{n}$A, $\bar{n}$ तथा pL^- के मान, इरविंग और रासोटी द्वारा परिकलित किये गये :

$$\bar{n}_A = y - \frac{(V''-V')(N^\circ+E^\circ)}{(V^\circ+V').TCL^\circ}$$

$$\bar{n} = \frac{(V'''-V'')(N^\circ+E^\circ)}{(V^\circ+V').\bar{n}_A.TCM^\circ}$$

$$pL^- = \log_{10}\left[\frac{\sum_{n=0}^{n=j} \beta_n{}^H\left(\frac{1}{\text{anti}\log B}\right)^n}{TCL^\circ - \bar{n}.TCM^\circ} \cdot \frac{V^\circ+V'''}{V^\circ}\right]$$

जहाँ $V'V''$ तथा V''' क्रमशः अम्ल, लीगेंड तथा धातु अनुमापनों में समान पी० एच० प्राप्त करने के लिये लगने वाले क्षार के आयतन हैं। $V°,TCL°,E°,N°$ तथा $TCM°$ क्रमशः मिश्रण, लीगैंड, अम्ल, क्षार तथा धातु आयन की प्रारंभिक सांद्रताएं प्रदर्शित करते हैं।

सारणी 1

वेनीलीन और बेन्जीडीन शिफ-क्षरक (वेन-बेन) के 35° तथा 45° से० तथा 0.1 मोलर पोटेशियम नाइट्रेट आयनिक सांद्रता पर प्रोटान लीगैंड संभवन स्थिरांक K_n^H :

	35° से०	45° से०	विधि
	2.375	3.125	ए
लाग K_1^H	2.575	3.125	बी
	2.379	3.050	सी
	4.525	4.450	ए
लाग K_2^H	4.525	4.450	बी
	4.560	4.410	सी
	8.200	7.275	ए
लाग K_3^H	8.275	7.275	बी
	8.260	7.450	सी
	9.200	8.175	ए
लाग K_4^H	9.200	8.175	बी
	9.130	8.130	सी
लाग $\left.\begin{matrix}K_1\\K_2\end{matrix}\right\}$ ZrO^{++} संकुल	3.916	4.0704	डी

संकेत (ए) ग्राफीय विधि (बी) रेखीय आरेख विधि
(सी) पाइन्ट वाइस परिकलन (डी) निम्नतम वर्ग विधि

विभिन्न पी० एच० मानों पर लीगैंड के $\bar{n}_A$ के मानों की सहायता से निम्नलिखित विधियों से, प्रोटान लीगेंड संभवन स्थिरांक, K_n^H के मान परिकलित किये गये (सारणी-1) :

(अ) अर्ध समाकलन विधि,

(ब) पाइन्ट वाइस परिकलन

(स) रेखीय-आरेख विधि

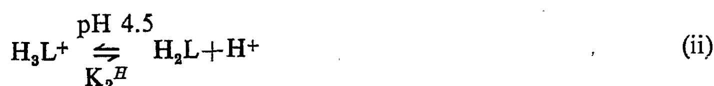
धातु संकुलों के लिए क्रमिक स्थायित्व स्थिरांक, $\bar{n}$ तथा pL^- के मानों के मध्य आरेख खींच कर, संभवन वक्र से प्राप्त किये गये तथा परिष्कृतमान (निम्नतम वर्ग) विधि द्वारा परिकलित किये गये ।

परिणाम तथा विवेचना

अनुमापन वक्रों को देखने से स्पष्ट है कि लीगैंड वक्र. अम्ल के वक्र से, पी० एच०-7 से नीचे पीछे की ओर रहता है जो स्पष्ट रूप से लीगैंड की प्रोटान युक्त स्पीसीज को व्यक्त करता है । लीगैंड वक्र की स्थिति दो तुल्यांकी प्रोटान के लीगैंड से जुड़ने को व्यक्त करती है जो (अम्लीय माध्यम में) लीगैंड अणु में उपस्थित दो नाइट्रोजन परमाणुओं से संयुक्त रहते हैं । ये दोनों प्रोटान क्रमशः 2.3 और 4.5 पी० एच मानों के समीप आयनित होते हैं । 7 पी० एच० के वाद लीगैंड वक्र से आगे हो जाता है और अंततः दो तुल्यांकी प्रोटान के मुक्त होने को व्यक्त करता है । ये दो प्रोटान वेनीलीन अणुओं के फिनोली समूहों के आयनन से प्राप्त होते हैं जो क्रमशः 8.2 तथा 9.2 पी० एच० मानों के समीप आयनित होते हैं । इस तरह इस शिफ क्षारक के लिए K_n^H के चार मान प्राप्त होते हैं । इनमें से प्रथम दो K_1^H तथा K_2^H दो प्रोटान युक्त लीगैंड (H_4L^{++}) के आयनन से और शेष दो, K_3^H तथा K_4^H लीगैंड में उपस्थित दो फिनाली समूहों के क्रमिक आयनन से सम्बद्ध हैं । सारणी 1 को देखने से स्पष्ट होता है कि ताप में वृद्धि के साथ, यद्यपि अम्लीय माध्यम में लीगैंड के नाइट्रोजनों पर जुड़े प्रोटानों के आयनन पर विशेष फर्क नहीं पड़ता, फिनोली हाइड्रोक्सिल समूहों का आयनन प्रभावित हो जाता है और ये अपेक्षाकृत आसानी से मुक्त होते हैं । 35° से पर दो प्रोटानयुक्त लीगैंड-स्पीसीज के आयनन के साम्य निम्न रूप में व्यक्त किये जा सकते हैं (आरेख I तथा II).



$$H_4L^{++} \underset{K_1^H}{\overset{pH\ 2.8}{\rightleftharpoons}} H_3L^+ + H^+ \qquad \text{(i)}$$



$$H_3L^+ \underset{K_2^H}{\overset{pH\ 4.5}{\rightleftharpoons}} H_2L + H^+ \qquad \text{(ii)}$$

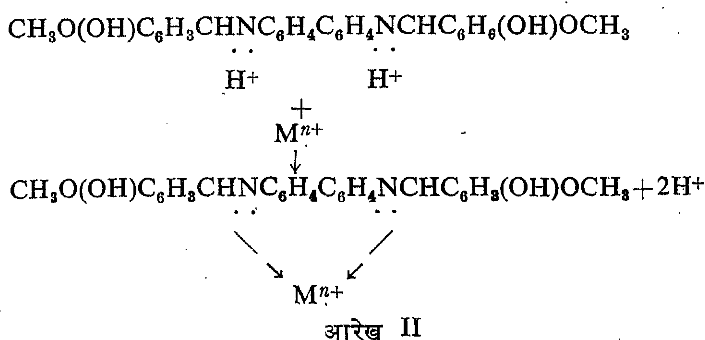


$$H_2L \underset{K_3^H}{\overset{pH\ 8.2}{\rightleftharpoons}} HL^- + H^+ \qquad \text{(iii)}$$



$$HL^- \underset{K_4^H}{\overset{pH\ 9.2}{\rightleftharpoons}} L^{--} + H^+ \qquad \text{(iv)}$$

आरेख I



आरेख II

चालकतामापी अनुमापन ZrO^{++} तथा शिफ क्षारक के बीच केवल एक, ML, संकुल का निर्माण प्रदर्शित करता है जबकि पी० एच० अनुमापन वक्रों को देखने से पता चलता है कि धातु वक्र पी० एच० 3 के बाद से ही पृथक होने लगता है जो स्पष्ट इंगित करता है कि धातु आयन लीगेंड के नाइट्रोजनों से संयुक्त प्रोटानों को प्रतिस्थापित करके लीगैंड से संयुक्त होता है।

सारणी 1 में दिये गये ZrO^{++} संकुल के 35° तथा 45° से पर मान लगभग समान हैं। ये मान लीगैंड के प्रथम दो आयनन स्थिरांकों के इन दो तापों पर लगभग अपरिवर्तित रहने की स्थिति के अनुरूप ही है।

निर्देश

1. किर्क आथमर "एनसाइक्लोपीडिया आफ केमिकल टेक्नालाजी" द्वितीय संस्करण, संपादक एन्थानी स्टेन्डेन वाल्यूम-3, इन्टरसाइंस पब्लिशर्स, न्यूयार्क 1964.
2: कूल्सन, सी० ए०, "एडवान्सेस इन कैंसर रिसर्च", 1953, **1**, 1.
3. बिरदार, एन० एस०, लोकर, ए० एल० तथा कुलकर्नी, वी० एच०, "करंट साइंस", 1975, **44** (6), 180.
4. पुजार, एम० ए० तथा हादिमानी, बी० एस०
5. अरोरा, ओ० पी० तथा सुधीन्द्र एन० मिश्रा, "जर्न० इन्डियन केमि०सोसा०, 1980, **57**, 273.
6. नायर, एम० तथा पाँडे, सी० एस० "प्रोसी० इन्डियन ऐके० साइंस, 1942, **27**ए 284.
7. केलविन, एच० तथा विल्सन, के० डब्लू०, "जर्न केमि० सोसा०' 1945, **67**, 2003.
8. इरविंग, एच० एम० तथा रोसाटी, एच० एस० "वही०, 1945, 2904.
9. वान यीटर्ट, एल० जी० तथा हास, सी०, "जर्न० अमे० केमि० सोसा०, 1953, **75**, 3651

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

कुछ पोरफिनों का फोटो गैल्वेनिक सेलों में सौर-ऊर्जा रूपांतरण के लिये उपयोग

कु० साधना खमेसरा तथा सुरेश चन्द्र आमेटा
रसायन विभाग, विज्ञान महाविद्यालय, सुखाड़िया विश्वविद्यालय, उदयपुर (राज०)

सारांश

जिंक, वेनेडिल तथा कैडमियम पोरफिनों का प्रकाश-संवेदक के रूप में तथा ग्लूकोस को अपचायक के रूप में फोटो-गैल्वेनिक सेल में प्रयुक्त किया गया है। इन सेलों द्वारा उत्पन्न प्रकाश-धारा तथा प्रकाश-विभव को नापा गया। विभिन्न परिचरों में परिवर्तन का सेलों के विद्युत उत्पादन पर प्रभाव देखा गया। सेलों के धारा-विभव अभिलक्षण का भी अध्ययन किया गया। इन सेलों में प्रकाश-धारा के उत्पादन की क्रियाविधि भी प्रस्तावित की गई।

Abstract

Use of some porphines in photogalvanic cells for solar energy conversion. *By* (Miss) Sadhna Khamesra and Suresh C. Ameta, Department of Chemistry, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur (Raj.).

Glucose has been used as a reductant and zinc, vanadyl and cadmium porhines as photosensitizers in photogalvanic cells. Photocurrent and photopotential generated by these cells were determined. Effects of variation of different parameters on electrical output of the cells were observed. Current-voltage characteristics of the cells were also studied. A mechanism, for photocurrent generation in these cells, has been proposed.

फोटो-गैल्वेनिक प्रभाव का अध्ययन सर्वप्रथम रीडल एवं विलियम्स[1] ने सन् 1925 में किया था, जिसे रेबिनोविच[2] ने विस्तृत रूप में Fe(II)' थायोनीन में अध्ययन कर प्रस्तुत किया। बाद में विश्वभर में इस क्षेत्र में कार्य करके वैज्ञानिकों ने भिन्न-भिन्न निकाय अपनाये[3–12]। हॉफमैन एवं लिचटिन[13] ने इस क्षेत्र में आने वाली अनेक समस्याओं की ओर ध्यान आकर्षित किया, जिनमें रंजक

का कम स्थायित्व, कम घुलनशीलता, इलेक्ट्रोडों के आसपास रंजक का इकट्ठा हो जाना, प्रतीप इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण आदि प्रमुख हैं।

प्रयोगात्मक

सभी विलयन आसुत जल में तैयार किये गये। सोडियम हाइड्राक्सॉइड, ग्लूकोस एवं फोरफिनों के विलयनों के मिश्रण को H-आकार की सेल में भरते हैं। H-सेल की एक भुजा में संतृप्त कैलोमल इलेक्ट्रोड तथा दूसरी भुजा में प्लेटिनम इलेक्ट्रोड रखते हैं। प्लैटिनम इलेक्ट्रोड को 200 W के टंगस्टन लैम्प से प्रदीप्त करते हैं। दूसरी भुजा अँधेरे में रखी जाती है। अवरक्त विकिरणों को हटाने के लिए जल-निस्यदंक का उपयोग किया गया। पोरफिन बनाने के लिये वैरेट एवं अन्य[14] द्वारा प्रयुक्त विधियों के आधार पर प्रयोग किये गये। इस अध्ययन में पोरफिन/ग्लूकोस/OH^-/hv द्वारा उत्पन्न प्रकाश-धारा तथा प्रकाश-विभव को क्रमशः मल्टीमीटर (सिस्ट्रोनिक्स मॉडल 435) एवं पी-एच मीटर (सिस्ट्रोनिक्स मॉडल 335) से नापा गया। सेल के धारा-विभव अभिलक्षण को पथ में बाहरी प्रतिरोध (log 500 K) लगाकर प्रेक्षित किया गया

परिणाम तथा विवेचना

पी एच के परिवर्तन का प्रभाव

सेल के विद्युत निर्गम पर पी एच के परिवर्तन का प्रभाव देखा गया। ऐसा पाया गया कि ज्यों-ज्यों माध्यम का पी एच बढ़ाया गया, विद्युत निर्गम में भी वृद्धि हुई परन्तु पी एच के एक विशिष्ट मान के पश्चात् इसमें वृद्धि करने पर सेल की प्रकाश-धारा तथा प्रकाश-विभव दोनों में कमी हो गई। परिणाम सारणी 1 में दिये गये हैं।

इन परिणामों से स्पष्ट है प्रकाश-धारा तथा प्रकाश-विभव के अधिकतम मान के लिये जो पी एच मान आवश्यक पाया गया, उसमें तथा ग्लूकोस के pKa मान में एक सहसम्बन्ध विद्यमान है।

ग्लूकोस तथा पोरफिनों की सांद्रता का प्रभाव

ग्लूकोस तथा पोरफिनों की सांद्रता में परिवर्तन किये जाने से भी सेल के विद्युत-निर्गम पर प्रभाव पड़ता है। इस परिवर्तन से सम्बन्धित परिणाम सारणी **2** में दिये गये हैं।

ऐसा पाया गया कि ग्लूकोस तथा पोरफिनों की सांद्रता में वृद्धि करने से सेल के विद्युत-निर्गम में वृद्धि हुई। एक विशिष्ट सांद्रता के पश्चात् इनमें अधिक वृद्धि पर सेलों के विद्युत उत्पादन में कमी पाई गई। ऐसा सम्भवतः इसलिये है कि ग्लूकोस की मात्रा में वृद्धि से इलेक्ट्रॉनदाता की मात्रा में वृद्धि होती है जबकि एक सीमा से अधिक सांद्रता होने पर ये अणु पोरफिन अणुओं के इलेक्ट्रोड तक पहुँचने में बाधा पहुँचाने लगते हैं। पोरफिन की सांद्रता में वृद्धि से अधिक अणु प्रकाश अवशोषित कर उत्सर्जित होते हैं, जिससे इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रान देने वाले पोरफिन अणुओं में बढ़ोत्तरी हो जाती है। इससे सेल का विद्युत निर्गम बढ़ जाता है। पोरफिनों की सांद्रता में अधिक वृद्धि करने पर ये स्वयं मार्ग में प्रकाश

को अवशोषित कर लेते हैं, जिससे इलेक्ट्रोड के आसपास के पोरफिन अणु प्रकाश की कम तीव्रता को ग्रहण कर पाते हैं और इससे सेल के विद्युत उत्पादन में कमी पड़ जाती है।

इलेक्ट्रोड क्षेत्रफल, ताप तथा प्रकाश तीव्रता का प्रभाव

यह पाया गया कि इलेक्ट्रोड के क्षेत्रफल में वृद्धि करने पर i_{max} (अधिकतम धारा) का मान तो बढ़ता है परन्तु i_{eq} (साम्य धारा) पर इसका कोई प्रभाव पड़ता नहीं दिखाई देता। तापमान में वृद्धि से प्रकाश-विभव का मान घटता है जबकि प्रकाश धारा के मान में वृद्धि होती हैं। ऐसा इसलिये होता है कि ताप बढ़ने पर सेल का आन्तरिक प्रतिरोध घटता है। प्रकाश तीव्रता एवं प्रकाश धारा में एक सरल सम्बन्ध पाया गया जबकि तीव्रता तथा प्रकाश विभव में लघुगणकीय सम्बन्ध होता है।

धारा-विभव अभिलक्षण, रूपान्तरण क्षमता और उपयोगिता

इन फोटोगैल्वेनिक सेलों के धारा-विभव अभिलक्षण, रूपान्तरण क्षमता तथा उपयोगिता का भी अध्ययन किया गया, जिसके परिणाम सारणी 3 में दिये गये हैं।

सारणी 1

पी एच के परिवर्तन का प्रभाव

[ग्लूकोस] $=1.00\times10^{-3}$ M Zn TPP के लिये

$=9.20\times10^{-4}$ M Cd TPP के लिये

$=1.12\times10^{-3}$ M VO TPP के लिये

प्रकाश तीव्रता $=10.4$ mW cm^{-2} ताप $=300$ K

	पी एच							
	11.6	11.8	11.9	12.0	12.1	12.2	12.4	12.6
[Zn TPP] $=4.0\times10^{-5}$ M								
प्रकाश-विभव (mV)	64.0	81.0	—	132.0	—	98.0	46.0	—
प्रकाश-धारा (μA)	10.0	19.0	—	40.0	—	37.0	18.0	—
[Cd TPP] $=3.5\times10^{-5}$ M								
प्रकाश-विभव (mV)	—	33.0	—	91.0	—	186.0	106.0	42.0
प्रकाश धारा (μA)	—	18.0	—	33.0	—	50.0	20.0	6.0
[VO TPP $=4.2\times10^{-5}$ M								
प्रकाश-विभव (mV)	—	44.0	80.0	146.0	101.0	46.0	—	—
प्रकाश-धारा (μA)	—	8.0	11.0	45.0	21.0	4.0	—	—

सारणी 2

ग्लूकोस तथा पोरफिनों की सांद्रता का प्रभाव

ताप=303 K प्रकाश तीव्रता=10.4 mW cm^{-2}

$[Zn\ TPP] \times 10^5$ M	[ग्लूकोस] $\times 10^4$ M	प्रकाश-विभव (mV)	प्रकाश-धारा (μA)
4.0	6.0	56.0	19.0
4.0	8.0	102.0	33.0
4.0	10.0	132.0	40.0
4.0	12.0	111.0	35.0
4.0	15.0	68.0	21.0
2.0	10.0	41.0	16.0
3.0	10.0	96.0	29.0
5.0	10.0	109.0	34.0
5.5	10.0	73.0	23.0
$[Cd\ TPP] \times 10^5$ M	—	—	—
3.5	6.8	87.0	28.0
3.5	7.8	115.0	41.0
3.5	9.2	186.0	50.0
3.5	10.4	123.0	43.0
3.5	12.1	98.0	32.0
2.2	9.2	71.0	24.0
3.0	9.2	103.0	38.0
4.0	9.2	120.0	42.0
4.5	9.2	92.0	29.0
$[VO\ TPP] \times 10^5$ M	—	—	—
4.2	8.5	63.0	14.0
4.2	10.0	125.0	39.0
4.2	11.2	146.0	45.0
4.2	12.0	104.0	34.0
4.2	13.2	79.0	20.0
3.0	11.2	68.0	16.0
3.6	11.2	110.0	35.0
4.8	11.2	99.0	31.0
5.2	11.2	87.0	23.0

सारणी 3

रूपान्तरण क्षमता %	FF (η)	उपयोगिता (मिनटों में)
Zn TPP-ग्लूकोस		
0.1868	0.11	22.0
Cd TPP-ग्लूकोस		
0.2145	0.16	31.0
VO TPP-ग्लूकोस		
0.2541	0.20	28.0

क्रियाविधि

इस प्रकार के सेलों में विद्युत उत्पादन की निम्नलिखित क्रियाविधि प्रस्तावित की गई है :

प्रदीप्त कक्ष



$$P \xrightarrow{hv} P^* \qquad (1)$$



$$P^* + G \longrightarrow P^- + G^+ \qquad (2)$$

इलेक्ट्रोड पर



$$P^- \longrightarrow P + e^- \qquad (3)$$

अदीप्त कक्ष

इलेक्ट्रोड पर



$$P + e^- \longrightarrow P^- \qquad (4)$$



$$P^- + G^+ \longrightarrow P + G \qquad (5)$$

जबकि P एवं G क्रमशः पोरफिन तथा ग्लूकोस को दर्शाते हैं।

निर्देश

1. रीडल, ई० के० तथा विलियम्स, डी० सी०, 'जर्न० केमि० सोसा०' 1925, 258.
2. रेबिनोविच, ई० 'जर्न० केमि० फिजि०', 1940, **8**, 551, 560.
3. ऑस्टर, जो० तथा एडेलमेन, ए० एच०, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०' 1956, **78**, 913.
4. पोटर, ए० ई० तथा थेलर, एल० एच०, 'सोलर एनर्जी' 1959, **3**, 1.
5. गोमर, आर० 'इलेक्ट्रोकिम० एक्टा', 1975, **20**, 13.

6. कनेको, एम० तथा यमाड़ा, ए०, 'जर्न० फिजि० केमि०' 1977, **81**, 1213.

7. डे मेसमेकर ए० किर्श्चे, लीमपूल, पी० तथा नाजिलमकी, जे० 'नोव० जे० किम०' 1979, **3**, 239.

8. फॉक्स, एम० ए० तथा कबीरुद्दीन, 'जर्न० फिजि० केमि०' 1980, **83**, 1800.

9. मूर्ति, ए० एस० एन०, दक, एच०मी० तथा रेड्डी, के०एस०, 'इटर्न० जे० एनर्जी रिस०' 1980 **4**, 339.

10. आमेटा, सुरेश सी०, दुबे, जी०सी०, दुबे, टी०डी० तथा आमेटा, रामेश्वर, 'जेड० फिज० किम०' (लिपजिग), 1985, **266**, 200.

11. आमेटा, सुरेश सी०, जैन, पी० के०, जानू, ए० के० तथा आमेटा रामेश्वर 'दी एनर्जी जनरल' 1985, **58**, 8.

12. अमेटा, सुरेश सी०, खमेसरा, साधना, चित्तौड़ा अनिल, के० तथा गंगोत्री, के० एम० 'इटर्न जे० एनर्जी रिस०' (प्रकाशनार्थ स्वीकृत)

13. हॉफमेन, एम० जेड० तथा लिचटिन, एन० एन०' 'सोलर एनर्जी' में पृष्ठ 153-संपादक आर० आर० हटाला' आर० बी० किंग एवं सी० बुटाल, क्लिफ्टोन (एन० जे०) 1979

14. बेरेट, पी० ए०, डेन्ट, सी० ई० तथा लिन्स्टीड, आर० पी०, 1938, भाग VII, 1719.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

शिफ क्षारकों एवं उनके संकुल यौगिकों की जैविक सक्रियता

मन्जु बाला

भौतिकशास्त्र विभाग, विज्ञान महाविद्यालय, सुखाडिया विश्वविद्यालय, उदयपुर (राज०)

सारांश

2-एमीनों-6-एथॉक्सीबेन्जोथायाजोल एवं सेलीसिलैल्डीहाइड (I), 2-हाइड्रॉक्सी-1-नेफ्थैल्डीहाइड (II), 2-फरफूरेल (III) की अभिक्रिया से प्राप्त शिफ क्षारकों तथा उनके कॉपर (II), निकिल (II) एवं कोबाल्ट (II) संकुल यौगिकों को विलगित किया गया। शिफ क्षारकों एवं उनके संकुल यौगिकों को तात्विक विश्लेषण, विद्युत चालकता, चुम्बकीय मापन, पराबैंगनी तथा अवरक्त स्पेक्ट्रमों से अभिलक्षित किया गया। शिफ क्षारकों का निकिल के साथ आंशिक जलअपघटन तथा कोबाल्ट के साथ पूर्ण जल अपघटन हो जाता है, परन्तु कॉपर के साथ जलअपघटन नहीं होता है। कॉपर संकुलों में शिफ क्षारक (I) तथा (II) त्रिदन्ती हैं परन्तु (III) द्विदन्ती की तरह व्यवहार करता है। निकिल संकुलों में शिफ क्षारक (I) तथा (III) द्विदन्ती एवं (II) एकलदन्ती की तरह कार्य करता है। सभी जलअपघटित संकुल यौगिकों में ऐमीन द्विदन्ती की तरह व्यवहार करता है परन्तु निकिल के (II) संकुल यौगिक में यह एकलदन्ती की तरह व्यवहार करता है। शिफ क्षारक (II) एवं (III) शाक निरोधी सक्रियता प्रदर्शित करते हैं परन्तु शिफ क्षारक (I) कोई भी निरोधी प्रभाव प्रदर्शित नहीं करता है। ऐसा पाया गया कि कॉपर संकुल यौगिकों की शाकनिरोधी सक्रियता निकिल एवं कोबाल्ट संकुल यौगिकों की अपेक्षा अधिक है।

Abstraet

Biological activity of Schiff bases and their complexes. *By* Manju Bala, Department of Physics, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur (Raj).

Copper (II), nickel (II) and cobalt (II) complexes of Schiff bases derived from 2-amino-6-ethoxy benzothiazole with salicylaldehyde (SB-I), 2-hydxoxy-1-naphthaldehyde (SB-II), and 2-furancarboxaldehyde (SB III) have been isolated and charact-vterized by elemental analysis, electrical conductiviiy, magnctic measurements, ultra-violet and infrared spectra. Schiff bases are partially hydrolysed in complexation

process with nickel, completely hydrolysed with cobalt but remain unaffected with copper. SB (I) and (II) are tridentate but SB (III) is a bidentate ligand in copper complexes. SB (I) and (III) act as bidentate whereas SB (II) behaves as a monodentate ligand in all hydrolysed product except with SB (II) in case of nickel complex. SB (III) and (II) show apparent herbicidal activity but SB (I) did not show any inhibitory effect. It was observed that copper complexes were more active than nickel and cobalt complexes.

शिफ क्षारकों का लिगैण्ड के रूप में प्रयोग संक्रमण [1–3] तथा असंक्रमण तत्वों के लिए होता रहा है,[4,5] परन्तु विषमचक्रीय ऐमीन तथा ऐल्डीहाइड से व्युत्पन्न शिफ क्षारकों का प्रयोग नगण्य सा रहा है। विषमचक्रीय शिफ क्षारक एवं उनके संकुल यौगिक कवक, शैवाल, शाक, कीट, वाइरस, ट्यूमर तथा कैन्सर नाशक का गुण रखते हैं[6,7]। यह आक्सीजन वाहक तथा उत्प्रेरक [5] का गुण भी दर्शाते हैं। शिफ क्षारक एवं बेन्जोथायाजोल यौगिकों की जैविक सक्रियता धातु की अभिक्रिया से उत्प्रेरित भी की जाती है।[8]

शिफ क्षारक एवं उनके संकुल यौगिकों का उपसहसंयोजी रसायन एवं जैवीय सक्रियता के क्षेत्र में बहुत महत्व है अतः हमने 2-एमीनो-6-एथॉक्सीबेन्जोथायाजोल से व्युत्पन्न शिफ क्षारकों तथा उनके कॉपर (II), निकिल (II) एवं कोबाल्ट (II) संकुल यौगिकों का उपसहसंयोजी व्यवहार तथा जैवीय सक्रियता का अध्ययन किया है।

प्रयोगात्मक

पदार्थ

सैलीसिलैल्डीहाइड (एस० एम०), 2-हाइड्रोक्सी-1-नैफ्थैल्डीहाइड (फ्लूका) तथा 144°C पर आसवित 2-फरफूरेल (के० एल०) का उपयोग किया गया। 2-ऐमीनो-6-एथॉक्सीबेन्जोथायाजोल (के० एल०) को एथेनॉल द्वारा पुनः क्रिस्टीलीकरण करके तथा कैल्सियम क्लोराइड पर सुखा कर प्रयोग किया गया। $CuCl_2.2H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$ (बी० डी० एच०) तथा $NiCl_2.6H_2O$ (एस० एन०) को 120°C पर निर्जल करके प्रयोग में लाया गया।

शिफ क्षारकों एवं उनके संकुल यौगिकों का संश्लेषण

शिफ क्षारकों को ऐमीन तथा ऐल्डीहाइड के 1 : 1 मोल अनुपात में बनाया गया[9]। सभी संकुल यौगिक, धात्विक क्लोराइड तथा शिफ क्षारक के 1 : 2 मोल अनुपात से बनाये गये[9]।

परिणाम तथा विवेचना

सभी यौगिकों को ठोस रूप में विलगित किया गया। उनको तात्विक विश्लेषण (सी० डी० आर० आई०, लखनऊ से) सारणी 1 में अंकित किया कया है। सभी संकुल यौगिक मेथेनॉल/ऐसीटोन में 2 : 2

वैद्युत अपघट्य (फिलिप्स चालकता मीटर, पी० आर० 9500/90 से) की तरह व्यवहार करते हैं जो यह प्रदर्शित करता है कि दोनों क्लोराइड आयन उपसहसंयोगी नहीं हैं बल्कि उपसहसंयोजी क्षेत्र के बाहर हैं। कॉपर संकुलों का चुम्बकीय द्विध्रुव घूर्ण (गॉय तुला से) 1-1.91 बी० एम०, निकिल संकुलों का 3.16-3.81 बी० एम० तथा कोबाल्ट संकुलों का 4.68-4.76 बी० एम०, यह प्रदर्शित करता है कि सभी धातुओं की आक्सीकरण अवस्था +2 है तथा कॉपर में 1, निकिल में 3 एवं कोबाल्ट में 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं। सभी यौगिक मेथेनॉल, एथेनॉल, ऐसीटोन में घुलनशील तथा जल एवं हेक्सेन में अघुलनशील हैं।

पराबैंगनी (पई यूनिकेम पी० यू०-8600 से) तथा अवरक्त (परकिन एलमर-577, सी० डी० आर० आई० लखनऊ से) स्पेक्ट्रमों के तथ्यों को क्रमशः सारणी 2 एवं 3 में दिया गया है।

सभी शिफ क्षारकों के अवरक्त स्पैक्ट्रमों में $^{\nu}NH$, δNH_2, $^{\nu}C-NH_2$ तथा $^{\nu}C=O$ बैन्ड विलुप्त हो जाते हैं। ऐमीन तथा ऐल्डीहाइड के शेष सभी बैन्ड अप्रभावित रहते हैं।

शिफ क्षारक तथा धातु के मध्य उपसहसंयोजी बन्ध को, शिफ क्षारक के अवरक्त स्पेक्ट्रा से संकुल के स्पेक्ट्रा में बैन्ड के विस्थापन तथा 500-300 से० मी०$^{-1}$ में नये प्रदर्शित ($^{\nu}M-N$, $^{\nu}M-O$ तथा $^{\nu}M-S$) होने वाले बैन्ड से दर्शाया गया है[10]। कॉपर संकुल यौगिकों में शिफ क्षारक (I) तथा (II) त्रिदन्ती लिगैंण्ड (फिनोलिक ऑक्सीजन, ऐजोमिथीन नाइट्रोजन तथा चक्रीय सल्फर, ONS) की तरह व्यवहार करता है, परन्तु शिफ क्षारक (III) द्विदन्ती लिगेंण्ड (एजोमिथीन नाइट्रोजन तथा फूरेन चक्र का आक्सीजन, NO) की तरह कार्य करता है।

निकिल-शिफ क्षारक संकुल यौगिकों में शिफ क्षारकों का आंशिक जलअपघटन हो जाता है अर्थात् निकिल संकुल यौगिकों में प्रथम लिगैण्ड शिफ क्षारक तथा द्वितीय लिगैण्ड ऐमीत प्राप्त होता है। आंशिक जलअपघटन में संकुल के द्वितीय शिफ क्षारक से ऐल्डीहाइड समूह विलुप्त हो जाता है तथा तथा संकुल के साथ केवल ऐमीन भाग शेष रह जाता है। इसलिए सभी निकिल संकुल यौगिक वास्तव में मिश्रित लिगैण्ड (एमीन एवं शिफ क्षारक) संकुल हैं। इन यौगिकों के तात्विक विश्लेषण तथा अवरक्त स्पेक्ट्रमों से भी इस तथ्य की पुष्टि होती है अतः अवरक्त स्पेक्ट्रमों में $^{\nu}NH, \delta NH_2$, $^{\nu}C-NH_2$ $^{\nu}C=N$ (चक्रीय) तथा $^{\nu}CH=N$. (एजोमिथीन) बैण्ड दिखाई देते हैं, शिफ क्षारक (I) एवं (III) द्विदन्ती लिगैण्ड (एजोमिथीन नाइट्रोजन तथा आक्सीजन, NO) तथा शिफ क्षारक (II) एकलदन्ती लिगैण्ड (ऐजोमिथीन नाइट्रोजन) की तरह व्यवहार करता है। निकिल संकुल (I) एवं (III) में ऐमीन भी द्विदन्ती (NN) तथा (II) में एकलदन्ती (ऐजोमिथीन नाइट्रोजन) लिगैण्ड की तरह कार्य करता है।

कोबाल्ट-शिफ क्षारक संकुल यौगिकों में शिफ क्षारकों का पूर्ण जलअपघटन हो जाता है अतः कोबाल्ट संकुल यौगिकों में दोनों शिफ क्षारक लिगैण्ड के ऐल्डीहाइड समूह विलुप्त हो जाते हैं और ऐमीन भाग ही शेष रह जाते हैं। वास्तव में कोबाल्ट संकुल यौगिकों में दोनों लिगैण्ड ऐमीन ही प्राप्त होते हैं। इस तथ्य की पुष्टि तात्विक विश्लेषण तथा अवरक्त स्पैक्ट्रमों से भी होती है। अवरक्त स्पेक्ट्रमों में शिफ क्षारकों का ऐजोमिथीन बैण्ड विलुप्त हो जाता है तथा ऐल्डीहाइड का अन्य बैण्ड भी विलुप्त हो

सारणी 1

शिफ क्षारकों एवं उनके संकुल यौगिकों के तात्विक विश्लेषण के आँकड़े

यौगिक	C	H	N	S	Cl
L	55.69	5.12	14.40	16.45	—
	55.67	5.15	14.43	16.S9	—
SB—I	64.85	4.21	9.54	10.73	—
	64.42	4.69	9.38	10.75	—
SB—II	68.50	4.62	8.47	9.10	—
	68.96	4.59	8.04	9.14	—
SB—III	61.98	4.55	10.03	11.30	—
	61.76	4.41	10.29	11.29	—
$[Cu(SB^{I})(H_2O)]Cl$	42.50	3.61	6.69	7.05	15.93
	42.61	3.55	6.21	7.10	15.76
$[Cu(SB^{II})(H_2O)]Cl_2$	47.70	3.78	5.43	6.28	14.16
	47.91	3.58	5.58	6.38	14.17
$[Cu(SB^{III})_2]\ Cl_2,2H_2O$	46.98	3.67	7.56	8.93	9.74
	46.99	3.91	7.83	8.90	9.93
$[Ni(SB^{I})(L)]Cl_2$	48.68	3.86	8.81	10.64	11.82
	48.19	3.85	8.99	10.28	11.40
$[Ni(SB^{II})_2(L)_2(L)_2Cl_2$	57.66	4.88	9.17	5.23	5.63
	57.33	4.28	9.22	5.27	5.84
$[Ni(SB^{III})(L)]Cl_2$	46.25	3.49	9.84	10.70	11.82
	46.29	3.69	9.39	10.76	11.90
$[Co(L)_2]Cl_2$	41.83	3.89	10.49	12.76	13.68
	41.66	3.85	10.80	12.35	13.70

L2–एमीनों 6–एथॉक्सीबेंन्जो थायाजोल

BS=शिफ क्षारक

सारणी 2

पराबैंगनी स्पैक्ट्रमों की प्रमुख बैन्ड, तरंगदैर्ध्य (सेमी$^{-1}$ में)

यौगिक	शुष्क बेन्जीन में तरंग दैर्ध्य (Em)	*1	*2	शुष्क मेथेनॉल में तरंग दैर्ध्य (Em)	*1	*2
SB-I	32786 (1I92)	26041 (15685)	22624 (3520)	35971 (8590)	25906 (9450)	21978 (325)
SB-II	— —	25773 (7808)	21691 (7616)	39062 (780)	25445 (234)	22727 (546)
SB-III	32786 (8832)	26041 (7808)	23148 (6880)	36101 (8550)	26315 (7500)	21786 (230)

Em=मोलर विलोप गुणांक

*1=तनु विलयन के साथ तरंग दैर्ध्य परिवर्तित नहीं होती है।

*2=तनु विलयन के साथ बैन्ड उच्च आवृत्ति की ओर विस्थापित होता है।

जाता है। संकुल यौगिकों के स्पेक्ट्रमों में सभी वही बैण्ड (15—20 सेमी$^{-1}$ विस्थापन के साथ) दिखाई देते हैं जो कि सुद्ध ऐमीन के स्पेक्ट्रम में देखे जाते हैं। कोबाल्ट-ऐमीन संकुल यौगिक (एमीन +कोबाल्ट क्लोराइड से प्राप्त) के स्पेक्ट्रम से शिफ क्षारकों तथा कोबाल्ट क्लोराइड की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों के स्पेक्ट्रमों की तुलना करने पर पूर्ण अध्यारोपण प्राप्त होता है। यह पुनः इस तथ्य की पुष्टि करता है कि सभी कोवाल्ट-शिफ क्षारक संकुल यौगिकों का जलअपघटन हो जाता है। सभी कोबाल्ट संकुल यौगिकों में ऐमीन द्विदन्ती (NN) लिगैण्ड की तरह व्यवहार करता है।

इन सभी तथ्यों से यह निष्कर्ष निकलता है कि एक ही शिफ क्षारक का व्यवहार सभी धातुओं के प्रति समान नहीं होता है। तीनों शिफ क्षारक कॉपर के साथ शिफ क्षारक-संकुल यौगिक बनाते हैं, निकिल के साथ मिश्रित लिगैण्ड (शिफ क्षारक तथा ऐमीन) संकुल यौगिक तथा कोबाल्ट के साथ शुद्ध ऐमीन संकुल यौगिक बनाते हैं। संभवतः यह जलअपघटन की प्रक्रिया संकुल यौगिक बनाते समय ही धातु के उत्प्रेरण से होती है। इस तरह के पूर्ण तथा आंशिक जलअपघटन के उदाहरण साहित्य में भी उपलब्ध हैं[11]।

शिफ क्षारकों एवं उनके संकुल यौगिकों का शाकनिरोधी गुण

शिफ क्षारकों तथा संकुल यौगिकों का वृद्धि इवं अंकुरण निरोधक परीक्षण (सी० +आर 1331 परख, मेय एवं बेकर, यू० एस० ए० से) किया गया जिसके आंकडे सारणी 4 में दिये गये हैं। शिफ

सारणी 3

अवरक्त स्पेक्ट्रमों की प्रमुख बेंण्ड का निर्दिष्टीकरण

यौगिक	$^{\nu}OH$	$^{\nu}NH$ (असमि; समि०)	$^{\delta}NH_2$	$^{\nu}CH=N$ (एजोमिथीन)	$^{\nu}C=N$ (चक्रीय	अन्य बैंड
L	—	3400 s, sp 3270 s, sp.	1625 s, sp.	—	1525 s.sl. br.	1335(ν_{C-NH_2}) s. sp 630(ν_{C-S})ms, br
SB—I	3390 w. br.	— —	— —	1585 vs, sp	1535-20 ms, br.	1245($^{\nu}$C-OH) s, sp
SB—II	3400 w. br.	—	—	1600 s, sp	1570 ms, sp	1260 ($^{\nu}$C-OH) ms, sp
SB—III	—	—	—	1595 vs, sp	1540 m, sp	1575, 1476, 1400, s, sp $^{\nu}$फ्यूरेन चक्र
[Cu(SB^{I})(H_2O)]Cl_2	3200 s., v.br.	— —	— —	1605 s., sl.br.	1520 ms., sp	520 (νM-O) 420 ($^{\nu}$M-N) 390 ($^{\nu}$M-S) mw, br
[Cn(SB^{II})(H_2O)]Cl_2	3350 ms, v.br.	— —	— —	1625 s. sl.br.	1570 ms., sp	510 ($^{\nu}$M-O) 420 (ν_{M-S}) 395 (ν_{M-S}) w, br
[Cu(SB^{III})$_2$]$Cl_2$2H_2O	3300 m., v.br.	— —	— —	1600 s., br.	1540 m, br.	510 ($^{\nu}$M-O) 420 ($^{\nu}$M-N)
[Ni(SB^{I})(L)] Cl_2	—	3335 3260 s, sp	1640 mw, sp	1595 vs, sp.	1520 ms, br.	420 ($^{\nu}$M-O) 325 ($^{\nu}$M-N) mw, br
[Ni (SB^{II})$_2$(L)$_2$]Cl_2	—	3420 3280 s. br.	1640 m. sp	1590 s. br.	1570 s, sp 1525 ms, sp	310 ($^{\nu}$M-N) mw, br
[Ni(SB^{III}) (L)]Cl_2	—	3410 s, sp 3280 s, sp	1630 ms, sp	1600 s. sp	1540 s, sp	415 ($^{\nu}$M-O) 305 ($^{\nu}$M-N) m, sp
[Co(L)$_2$]Cl_2	—	3350 s, sp 3250 s, sp	1605 s, br	—	1510 s, sl. br.	1325($^{\nu}$C-NH_2) s, sp 325($^{\nu}$M-N) w, br.

L=2 एमीन 6 एथॉक्सीबेन्जोथायाजोल

BS=शिफ क्षारक

सारणी 4

शाक निरोधी प्रभाव के परिणाम

				प्री एमर्जेन्स					
यौगिक	F	Ca	BK	At	Ip	Af	Ec	Ce	कोड
SB--I	A	0	0	0	0	0	0	0	0
SBII	S	100	30	60	20	100	0	0	10
SB-III	A	0	0	80	0	100	0	0	10
Cu-SB-I	A	10	0	0	10	0	0	10	10
Cu-SB-II	S	100	50	60	30	100	10	0	10
Cu-SB-*III*	A	10	0	80	20	100	0	0	10
Ni-SB-I	A	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni-SB-II	S	100	30	70.	20	100	0	0	10
Ni-SB-III	A	0	10	80	10	100	0	0	10
Co-L	A	0	0	0	0	0	0	0	0
				पोस्ट एमर्जेन्स					
यौगिक	F	Ca	Bk	At	Ip	Af	Ec	Ce	
SB-I	A	0	0	0	0	0	0	0	0
SB-II	S	0	0	0	0	0	0	0	0
SB-III	A	10	0	0	60	0	0	0	3
Cu-SB-I	A	0	0	0	10	0	0	0	3
Cu-SB-II	S	10	0	0	10	0	10	10	3
Cu-SB-III	A	50	0	10	100	20	0	0	3
Ni-SB-I	A	10	0	10	0	0	0	10	3
Ni-SB-II	S	10	20	10	10	0	0	0	3
Ni-SB-III	A	60	20	0	80	10	0	0	3
Co-L	A	0	0	0	10	0	0	0	3

डोज : 4000 ग्रा/हेक्, A : ऐसीटोन में विलय, S=ऐसीटोन में निलंम्बन कोड 10 : अंकुरण निरोधी प्रभाव, 3 : वृद्धि निरोधी प्रभाव, O : असक्रियता Ga=सिनोपोडियम एल्बम, Bk=ब्रासिका केबर, At=एबुटीलोन थियोफरेसटी, Ip=आइपोमिया परपुरा, Af=एवेना फेटुअस, Ec=इकिनोक्लोया क्रस-गेली, Ce—सइपे-रस एसक्यूलेन्टस

क्षारक (II) एवं (III) शाकनिरोधी सक्रियता प्रदर्शित करते हैं परन्तु शिफ क्षारक (I) कोई शाक निरोधी प्रभाव नहीं दर्शाता है। धातु एवं क्लोराइड दोनों ही ऐमीन तथा शिफ क्षारकों की जैव सक्रियता को बढाते हैं[12] अतः इन शिफ क्षारकों के धातु क्लोराइड-संकुल यौगिक भी जैव सक्रियता प्रदर्शित करते हैं। ऐसा पाया गया है कि इनके कॉपर संकुल यौगिकों में यह सक्रियता, निकिल एवं कोबाल्ट संकुल यौगिकों से अधिक है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखिका सचिव, विश्वविद्यालय, शिक्षण अनुभाग एवं विभागाध्यक्ष, रसायन विभाग वनस्थली विद्या पीठ (भारत) दोनों के प्रति आभारी है जिन्होंने लेखिका को वांछित प्रयोगशाला सुविधाएं प्रदान कीं। लेखिका, डा० सुरेश चन्द्र आमेटा, रसायन विभाग, विज्ञान महाविद्यालय, सुखाडिया विश्वविद्यालय, उदयपुर के प्रति भी धन्यवाद ज्ञापित करती है, जिन्होंने इस कार्य के लिए प्रेरणा एवं महत्वपूर्ण सहयोग प्रदान किया।

निर्देश

1. हॉलूले, एम० डी० तथा स्मिथ, टी० डी० "कॉआर्ड० केम० रिव०" 1973, **9**, 311
2. अकबर अली, एम० तथा लिविंगस्टोन, एस० ई० "कॉआर्ड० केम० रिव", 1974, **13**, 101
3. मास्टर, एच० एस० तथा वाटर्स, टी० एन० "कॉआर्ड० केम० रिव०", 1975, **17**, 137
4. थार्नबेक, आर० जे० तथा विल्किंसन, जी० "जर्न केमि० सोसा०", 1978, **110**
5. टन्डन, जे० पी० तथा सिंह, आर० वी० "क्वार्ट० केमि० रिव०", 1984, I, 88
6. गेरेजी, ई० चेंग, टी० तथा हॉरेकर, ई० एल०, "बॉयो केम० बायोफिज० रियो० कॅम्युन", 1962 **7**, 257
7. स्पैक, आर० सी०, रॉले, पी० टी०, चेंग, टी० तथा हॉरेकर, ई० एल० "बायोकेम० बायोफिज० रियो० कॉम्युन, 1962, **9**, 30
8. पुजार, एम० ए०, हेन्डीमेन, बी० एस० मीना कुमारी, एस०, गेडॉड, एस० एम० तथा नीलगुड, वाई० एफ० "करेन्ट साइन्स", 1986, **55**, 353
9. मन्जु बाला, "पी० एच० डी०, शोध प्रवन्ध", वनस्थली विद्यापीट, राजस्थान, 1988
10. बेलामी, एल० जे० "दी इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रा ऑफ कॉम्पलेक्स मॉलीक्यूल्स", द्वितीय संस्करण, चेपमेन एवं हॉल, न्यूयार्क, 1975
11. कार्लिन, आर० एल० "ट्रांजिसन मेटल केमिस्ट्री", भाग-2, मार्शल डेकर इन्क०, न्यूयार्क 1966
12. साहु, के०, बेहेरा, आर० के०, पटनीक, आर० सी०, नायक, ए० तथा बेलेसन सी०बी०, "इन्डि० जर्न० कमि०", 1979, **18** बी, 557

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

द्विसंयोजक कोबाल्ट निकल एवं कॉपर आयनों के चतुष्क संकुलों का स्थायित्व

जितेन्द्र कुमार नेपाल तथा सुरेन्द्र नाथ दूबे
रसायन विभाग, कुरुक्षेत्र विश्वविद्यालय, कुरुक्षेत्र

सारांश

MABC प्रकार के चतुष्क (quatcrnary) संकुलों का विभवमितीय अध्ययन रामामूर्ती एवं सनतापा विधि द्वारा जलीय विलयन में μ=0.1M (सोडियम परक्लोरेट) तथा 25±0.5° पर किया गया है, जबकि M=Co(II), Ni(II) एवं Cu(II), A=इमिनोडाइऐसीटिक अम्ल (IMDA), B=ऑक्सीडाइऐसीटिक अम्ल (ODAA) तथा C=मैलेइक अम्ल (MALEA), मैलोनिक अम्ल (MALNA) एवं थैलिक अम्ल (PHA) को प्रदर्शित करते हैं। चतुष्क संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक प्रस्तुत किये गये है। धातु आयनों एवं तृतीयक लिगैण्डों के आधार पर चतुष्क संकुलों के स्थायित्व क्रम की विवेचना भी की गई है।

Abstract

Studies on the stability of quaternary complexes of Co (II), Ni (II) and Cu (II) ions. *By* J. K. Nepal and S. N. Dubey, Department of Chemistry, Kurukshetra University, Kurukshetra.

Potentiometric investigations on the quaternary complexes of the type MABC have been carried out in aqueous medium by Ramamoorthy and Santapa method at μ = 0.10M ($NaClO_4$) and 25 ±0.5°C where M=Co (II), Ni (II) and Cu (II), A= iminodiacetic acid (IMDA), B = oxydiacetic acid (ODAA) and C = maleic acid (MALEA), malonic acid (MALNA) and phthalic acid (PHA). The stability Constants log KMaBC for 1 : 1 : 1: 1 quaternary systems M (II)-IMDA-ODAA-MALEA/MALNA/PHA) have been reported. The order of stability of quaternary complexes in terms of (i) metal ions, and (ii) tertiary ligands have also been discussed.

IMDA एवं ODAA के साथ धातु आयनों के द्विअंगी संकुलों का विस्तृत विवरण मिलता है[1-4]। IMDA के मिश्र लिगैण्ड संकुल भी प्रतिवेदित हैं[5-6]। साहित्य के सर्वेक्षण से पता चलता है

कि Co(II), Ni(II) तथा Cu(II) के उन चतुष्क संकुलों का अध्ययन नहीं किया गया है जिनमें IMDA मुख्य लिगैण्ड, ODAA गौण लिगैण्ड तथा MALEA, MANA अथवा PHA तृतीयक लिगैण्ड हैं। इस कारण निम्नलिखित चतुष्क प्रणाली के स्थायित्व स्थिरांक का अध्ययन उपयुक्त समझा गया।

(i) Co(II)—, Ni(II)—एवं Cu(II)—IMDA—ODAA—MALEA

(ii) Co(II)—, Ni(II)—एवं Cu(II)—IMDA—ODAA—MALNA

(iii) Co(II)—, Ni(II)—एवं Cu(II)—IMDA—ODAA—PHA

प्रयोगात्मक

उपयोग में लाये जाने वाले सभी रसायन BDH(AR) श्रेणी के थे। $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ तथा $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ के विलयन चालकता जल में तैयार किये गये तथा इन विलयनों को ज्ञात विधियों द्वारा अनुमापित किया गया।

परक्लोरिक अम्ल (0.025M) का अनुमापन मानक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन द्वारा किया गया। पी० एच० मापन फिलिप्स पी० एच० मीटर (PR—9405) की सहायता से $25 \pm 0.5°C$ पर किया गया। पी० एच० 4.0 तथा 9.2 के बफर विलयनों की सहायता से यंत्र को अंशशोधित किया गया।

सभी प्रयोग 250 मिली० क्षमता वाले दोहरी दीवाल के बीकरों में किये गये। कुल आयतन (50 मिली), आयनी सान्द्रता ($\mu = 0.10M$ सोडियम परक्लोरेट), और धातु आयन तथा लिगैण्डों की सांद्रता($5 \times 10^{-4}M$) प्रत्येक मापन के शुरू में ही स्थिर रखी गई। विलयनों के निम्नलिखित सेट मानक क्षार (0.25M) द्वारा अनुमापित किये गये।

(i) अम्ल एवं लिगैण्ड :

(क) $2.5 \times 10^{-3}M$ परक्लोरिक अम्ल

(ख) क$+5 \times 10^{-4}M$ लिगैण्ड (मुख्य, गौण तथा तृतीयक)

(ii) 1:1:1:1 चतुष्क प्रणाली

(ग) क$+5 \times 10^{-4}M$ IMDA$+5 \times 10^{-4}M$ ODAA$+5 \times 10^{-4}M$ तृतीयक लिगैण्ड (MALEA/MALNA/PHA)$+5 \times 10^{-4}M$ धातु आयन [Co(II)/Ni(II)/Cu(II)]·

परिणाम तथा विवेचना

लिगैण्डों (मुख्य, गौण तथा तृतीयक) के वियोजन स्थिरांक इरविंग तथा रोसौटी विधि[7] द्वारा निर्धारित किये गये। इन मानों को ज्ञात विधियों[8,9] द्वारा शोधित किया गया। चतुष्क संकुलों के

स्थायित्व स्थिरांक, log K_{MABC}, राममूर्ती एवं सानतापा विधि[10,11] द्वारा परिकलित किये गये। इन परिकलनों के लिए निम्नलिखित व्यंजक का उपयोग किया गया।

$$K_{MABC}=\frac{T_M-\{1/3[A].X\}}{[1/3]^4.[A]^4.X}$$

जबकि T_M, A तथा X के अर्थ सामान्यतः ज्ञात हैं। सभी परिकलन EICLTDC 316 कम्पयूटर की सहायता से विभिन्न प्रोग्रामों में फोरट्रान (IV) एवं कोबोल (FORTRAN IV एवं COBOL) भाषा का उपयोग करते हुए किये गये। अनुमापन वक्रों में अवलोकित नति-परिवर्तन (inflexion) के अतिरिक्त (i) पीएच में कमी होना, तथा (ii) अनुमापन के समय ठोस पदार्थ का न बनना चतुष्क संकुलों की पुष्टि करता है। सभी चतुष्क संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक सारणी I में दिये गये हैं।

सारणी I

Co(II), Ni (II) एवं Cu(II) आयनों के चतुष्क संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक

प्रणाली (1:1:1:1)	log K_{MABC}
Co(II)—IMDA—ODAA—MAELA	10.42±0·23
Ni(II)—IMDA—ODAA—MALEA	13.18±0.18
Cu(II)—IMDA—ODAA—MALEA	14.57±0.06
Co(II)—IMDA—ODAA—MALNA	10.56±0.24
Ni(II)—IMDA—ODAA—MALNA	11.92±0.22
Cu(II)—IMDA—ODAA—MALNA	13.80±0.10
Co(II)—IMDA—ODAA—PHA	10.77±0.16
Ni(II)—IMDA—ODAA—PHA	11.95±0.05
Cu(II)—IMDA—ODAA—PHA	13.83±0.16

चतुष्क संकुलों का स्थायित्व क्रम निम्नवत् है :

(i) Co(II)—IMDA—ODAA—PHA≥Co(II)—IMDA—ODAA —MALNA≥Co(II)—IMDA—ODAA—MALEA.

(ii) Ni(II)—IMDA—ODAA—MALEA>Ni—IMDA—ODAA —PHA≥Ni(II)—IMDA—ODAA—MALNA,

(iii) Cu(II)—IMDA—ODAA—MALLA>Cu—IMDA—ODAA —PHA≥Cu(II)—IMDA—ODAA—MALNA.

अनुक्रम (iii) में मैलेइक अम्ल के चतुष्क संकुलों का अधिकतम स्थायित्व इसमें उपस्थित युग्म बंध के कारण है, जो ऐक्सोचक्रीय संयुग्मन (exocyclic conjugation) के कारण स्थायित्व बढ़ाता है।

इन्हीं कारणों के आधार पर थैलिक अम्ल के चतुष्क संकुलों के अधिक स्थायित्व का विवरण दिया जा सकता है। अनुक्रम (ii) में प्रदर्शित निकल के चतुष्क संकुलों में भी उपर्युक्त स्थायित्व क्रम पाया गया है जबकि अनुक्रम (i) में दर्शाये गये कोबाल्ट के चतुष्क संकुलों का स्थायित्व क्रम बिल्कुल भिन्न है।

धातु आयनों के आधार पर चतुष्क संकुलों का स्थायित्व क्रम निम्नवत् है :



$$Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$$

जो इर्विंग विलियम श्रेणी[12] की पुष्टि करता है।

निर्देश

1. सुजुकी, के० तथा यामासाकी, के०, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, **28**, 473.
2. मियाजाकी, एम० तथा टोई, के०, **Talanta,** 1975 **22**, 929.
3. क्लाइन, डी० एच० तथा केसेल, सी० जे०, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, **26**, 1325.
4. शाबेरेक एस० (जूनियर) तथा मार्टेल, ए० ई०, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74** 5052.
5. खन्ना, एस०, प्रधान, ए० तथा चतुर्वेदी, सी० के०, J. Indian Chem. Soc., 1980, **61**, 320.
6. नेपाल, जे० के० तथा दुबे, एस० ए०, Indian J. Chem., 1987, **26A**, 269.
7. इर्विंग, एच० एम० तथा रोसोटी, एच० एस०, J. Chcm. Soc., 1954, 2904.
8. वही, वही 1953, 3397.
9. दुबे, एस० एन० तथा मेहरोत्रा, आर० सी०, Indian J. Chem. 1967 **5**, 327.
10. रामामूर्ति, एस० तथा सन्टापा, एम०, Indian J. Chem., 1971, **9**, 381.
11. वही, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, **32**. 1623.
12. इर्विंग, एच० तथा विलियम्स, आर० जे० पी०, J. Chem. Soc., 1953, 3192.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol 32, No. 2, 1989

लैन्थेनॉन (III) कीलेटों के N–O–O मोएइटी युक्त एकप्रोटीय त्रिदन्तुर संलग्नियों का भौतिक-रासायनिक अन्वेषण

मंजु परिहार, दुर्गादत्त ओझा एवं रामकृष्ण मेहता
रसायन विभाग, जोधपुर विश्वविद्यालय, जोधपुर

सारांश

O–(एन-फ्यूरान-2-ऐसीटाइल इमीनो) बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल (HFB) तथा O–(एन-फ्यूरान-2-ऐसीटाइल इमीनो) एथेन सल्फोनिक अम्ल (HFE) एवं उनके लैन्थेनॉन (III) कीलेटों का भौतिक-रासायनिक तकनीक द्वारा संश्लेषण एवं अध्ययन किया गया। इरविंग-रोजोटी विधि द्वारा संलग्नियों के वियोजन स्थिरांक तथा उनके La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) तथा Er(III) कीलेटों के 30%(v/v) डाइऑक्सेन-जल माध्यम (μ=0.1M, O=0.05M तथा 0.01M $NaClO_4$ में 25°, 35° तथा 45° सें० पर संभवन स्थिरांक निकाले गये। इन धातु कीलेटों के स्थिरता स्थिरांक का क्रम लैन्थेनाइट संकुचन के अनुरूप पाया गया। ठोस लैन्थेनॉन कीलेटों की पहचान अणुभार, तात्विक विश्लेषण, चुम्बकीय घूर्ण, चालकता, नाभिकीय-चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रम तथा अवरक्त स्पेक्ट्रम तकनीकों द्वारा किया गया। इन धातु कीलेटों द्वारा 1:3 (धातु-संलग्नी) स्टॉइकियोमीट्री प्रदर्शित की गई जिनमें लैन्थेनॉन की 9 उपसहसंयोजकता संख्या पाई गई।

Abstract

Physicochemical investigation on lanthanon (III) chelates of monoprotic tridentate ligands possessing N-O-O moiety *By* Manju Parihar, D. D. Ozha and R. K. Mehta, Department of Chemisty, Universitry of Jodhpur, Jodhpur.

o- (N-furan-2-acetylimino) banzene sulphonic acid (HFB) and o- (N-furan-2-acetylimino) ethane sulphonic acid (HFE) and their lanthanon (III) chelates were synthesised and studied by physicochemical techniques. Irving-Rossotti method was followed to determine the dissociation constant of the ligands and formation constants of their chelates with La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III),

Cd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III) and Er (III) metals in 30% (v/v) dioxane-water medium (u = 0.1M, 0.05M and 0.01M $NaClO_4$) at 25°, 35° and 45°C. The order of stability constants of the metal chelates was found in accordance to the lanthanide-contraction. Solid lanthanon chelates were characterised by molecular-mass, elemental analyses, magnetic moment, conductance, $_1$HNMR, and IR spectra. 1 : 3 (metal-ligand) stoichiometry was displayed by the metal chelates in which the lanthanon showed nine coordination number.

सम्प्रति लैन्थेनॉन कीलेटों की लेसर पदार्थों में उपयोगिता के कारण, वैज्ञानिकों का ध्यान आकृष्ट हुआ है। रसायन साहित्य[1,2] के अध्ययन से पता चलता है कि 0-(एन-फ्यूरान-2-ऐसीटाइल इमीनो) बैन्जीन सल्फोनिक अम्ल (HFB) तथा 0-(एन-फ्यूरान-2-ऐसीटाइल इमीनो) एथेन सल्फोनिक अम्ल (HFE) के La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) तथा Er(III) कीलेटों पर अन्वेषण नहीं हुआ है, अतः इस शोधकार्य को हाथ में लिया गया तथा इस कार्य का विवरण प्रस्तुत शोध-पत्र में प्रतिवेदित किया गया है। दोनों ही संलग्नियों के सम्बन्धित अणुओं में फ्यूरान आक्सीजन, ऐजोमीथाइन तथा सल्फोनिक समूह सम-स्थिति में विद्यमान है तथा इनका लैन्थेनॉन (III) के प्रति व्यवहार भी एक-जैसा ही लगता है।

प्रयोगात्मक

संलग्नी का संश्लेषण

HFB एवं HFE का संश्लेषण 2-ऐसीटाइल फ्यूरान का आर्थेनिलिक अम्ल तथा टॉरीन के सम आणविक मिश्रणों को एक बून्द पीपेरीडीन की उपस्थिति में 1-2 घंटे तक पश्चवाहित करके किया गया। इस विलयन को गर्म अवस्था में छानकर सान्द्रित तथा ठंडा करने से हल्के पीले (HFB) तथा भूरे-पीले (HFE) क्रिस्टल प्राप्त हुये। इन क्रिस्टलों का एथेनॉल में से पुनर्क्रिस्टलन किया गया। गलनांक 139° सेo (HFE), 120° सेंo (HFE)। इन संलग्नियों की शुद्धता तथा संघटन का परीक्षण T.L.C., अवरक्त स्पेक्ट्रम, नाभिकीय-चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रम एवं तात्विक विश्लेषण द्वारा किया गया। HFB के लिए वास्तविक प्रायोगिक मान : C, 54.29, H, 12.31, N, 5.15, S, 11.93% गणना द्वारा ($C_{12}H_{10}NSO_4$) के लिए C, 54.34, H, 12.45, N, 5.28, S, 12.07% तथा HFE के लिए वास्तविक प्रायोगिक मान C, 44.14, H, 5.53, N, 6.32, S, 14.70 गणना द्वारा ($C_8H_{10}NSO_4$) C, 44,26, H, 5.69, N, 6.45, S, 14.75%.

लैन्थेनॉन (III) कीलेटों का संश्लेषण

HFB तथा HFB (0.06M) के एथेनॉलिक विलयन में लेन्थेनॉन (III) का 80% एथेनॉल में विलयन मिलाया गया तथा प्राप्त मिश्रण को चुम्बकीय विधि द्वारा विलोडित किया गया। तनु अमोनिया (1:20) तब तक बूंद-बून्द करके मिश्रण में मिलाया गया जब तक कि एक ऊर्णीअवक्षेप प्राप्त न

सारणी 1

0-(एन-फ्यूरान-0-ऐसीटाइल इमीनो) बैन्जीन सल्फोनिक अम्ल (**HFB**) तथा 0-(एन-फ्यूरान-2-ऐसीटाइल एमीनो) ईथेन सल्फोनिक अम्ल (**HFE**) के लैन्थेनान (III) कीलेटों के उष्मागति सम्बन्धी स्थिरांकों का विवरण

धातु आयन	log β°			$-\Delta^{\circ}$ **KJ** mole^{-1}			$-\Delta H^{\circ}$ **KJ** mol^{-1} **35°C** पर	ΔS° J mol^{-1}K^{-1} 35° C पर
	25°	35°	45°	25°	35°	45°		
Le(III)	12.10 (11.50)	11.72 (11.06)	11.53 (10.83)	69.61 (65.62)	69.11 (65.21)	70.21 (64.73)	**60**.79 (**5**8.98)	27.01 (20.26)
Ce(III)	12.65 (12.00)	12.21 (11.70)	11.95 (11.33)	72.18 (68.47)	71.99 (68.99)	72.76 (68.99)	63.51 (60.79)	27.53 (26.62)
Pr(III)	13.03 (12.41)	12.60 (12.12)	12.31 (11.73)	74.35 (70.81)	74.26 (71.47)	74.96 (71.42)	65.32 (61.69)	29.03 (31.17)
Nd(III)	13.47 (12.86)	13.02 (12.44)	21.76 (12.12)	76.86 (73.38)	76.77 (73.35)	77.63 (73.80)	65.32 (67.14)	37.17 (20.16)
Sm(III)	14.24 (13.64)	13.84 (13.18)	13.54 (12.87)	81.25 (77.83)	81.61 (77.72)	82.14 (78.36)	63.51 (69.86)	58.77 (25.52)
Gd(III)	14.96 (14.45)	14.59 13.92)	14.14 (13.63)	85.25 (82.45)	86.03 (82.08)	86.10 (82.99)	63.51 (74.39)	73.22 (24.97)
Tb(III)	15.25 (18.81)	15.03 (14.50)	14.60 (14.04)	87.02 (84.51)	88.62 (85.50)	88.90 (85.49)	58.97 (69.86)	96.27 (50.79)
Dy(III)	15.54 (15.30)	15.35 (14.82)	14.90 (14.56)	88.67 (87.30)	90.51 (87.39)	90.73 (88.66)	58.06 (67.14)	105.36 (65.75)
Ho(III)	15.95 (15.72)	15.65 (15.11)	15.23 (14.98)	91.01 (89.69)	92.28 (89.10)	92.74 (91.21)	65.32 (67.14)	87.53 (71.29)
Er(III)	16.55 (16.09)	16.32 (15.70)	15.79 (15.26)	94.43 (91.82)	96.14 (92.58)	96.23 (92.92)	68.95 (75.30)	88.57 (56.10)

हार्नेड समीकरण से pK^{H} 35°C पर 5.56 (6.18) : pK_{m}^{H}=0.71.06 (.4967) तथा θ°=311.43 (337.14). कोष्टकों में **HFE**-कीलेटों के मान हैं ।

हो । इसको लगातार 1-2 घंटे तक विलोडित करके छाना गया तथा शुष्क करके निर्वात आधान में सुरक्षित रखा गया ।

पी० एच० मान ज्ञात करने के लिए एक सम्मिलित ग्लास तथा कैलोमल इलेक्ट्रोड युक्त अंकीय पी० एच० मीटर (DPH-77 यूनीटेक) काम में लाया गया । सभी प्रेक्षण 30% (v/v) डाइऑक्सेन-जल माध्यम में लिये गये तथा इन मानों में जलीय माध्यम के लिये आवश्यक संशोधन किया गया । इरविंग तथा रोज़ोटी[3] विधि द्वारा विभवमितीय अनुमापन किये गये । इस कार्य हेतु तीन प्रकार के विलयन तैयार किये गये—(i) केवल परक्लोरिक अम्ल (ii) परक्लोरिक अम्ल+HFB या HFE विलयन तथा (iii) परक्लोरिक अम्ल+HFB या HFE विलयन+Ln (III) नाइट्रेट विलयन । इन विलयनों का अनुमापन निष्क्रिय वायु-मंडल में कार्बोनेट-मुक्त 0.1M सोडियम हाइड्रोक्साइड के विलयन के साथ किया गया तथा सम्बन्धित अनुमापन के वक्र तैयार किये गये जो सामान्य आकृति के पाये गये ।

परिणाम तथा विवेचना

आयनन प्रबलता (μ=0.1M) पर HFB का log· k_1 25° से० पर 5.82, 35° से० पर 5.56 तथा 45° से० पर 5.23 ज्ञात किया गया । इसी प्रकार HFE के लिये मान क्रमशः 6.48, 6.18 तथा 5.90 पाये गये । ये मान आयनन प्रबलता तथा ताप के बढ़ने पर घटते हुये पाये गये । HFB व HFE के logk_1 के उपर्युक्त मान द्वारा भी इन संलग्नियों की एक-प्रोटीय्रता सिद्ध हुई ।

धातु-संलग्नी के संभवन वक्रों को nVsPL में रेखांकित करके ज्ञात किया गया । इन संभवन वक्रों का शुद्धिकरण अभिकलनी विधियों, जैसे विभिन्न मानों पर बहिर्वेशन (Interpoation at Various M Values), संशोधन पद् (Correction Term), अभिगमन सूत्र (Convergence Formula) तथा उत्तरोत्तर सन्निकटन (Successive Approximation) द्वारा किया गया ।

इन धातु कीलेटों का स्थिरता का क्रम La(III),<Ce(III), <Pr(III), Nd(III), <Sm(III), <Gd(III) <Tb(III), <Dy(III)<Ho(III) तथा Er(III) पाया गया जो कि लैन्थेनाइट संकुचन के समान है ।

उष्मागति सम्बन्धी स्थिरांक (log $\beta°$) के मान शून्य आयनन प्रबलता की दशा में logβ_2 $V_s\sqrt{\mu}$ के रेखाचित्र के बहिर्वेशन द्वारा प्राप्त किये गये । इसमें μ=आयनन प्रबलता है ।

सम्पूर्ण मुक्त ऊर्जा परिवर्तन मान $\triangle G°$ एन्थैल्पी ($\triangle H°$) तथा एन्ट्रोपी ($\triangle S°$) के मान को गिब्ज-हेल्मोल्ट्ज (Gibbs Helmholtz) समीकरण द्वारा ज्ञात किया गया (सारणी 1) । सभी धातु कीलेटों के $\triangle G°$ तथा $\triangle H°$ मान ऋणात्मक पाये गये जो तत्काल कीलेटीकरण प्रक्रिया को प्रदर्शित करते हैं । $\triangle S°$ का धनात्मक मान दर्शाता है कि एन्ट्रोपी कीलेट के बनने में सहायक है ।

हार्नेड[4] के सूत्र सम्बन्ध में θ (वह ताप जहाँ PK^H कम था) तथा PK^H_M (PK^H जब t=0) तथा PK^H के मानों को भी ज्ञात किया गया (सारणी 1) । हार्नेड समीकरण तथा गिब्ज-हेल्मोल्ट्ज समीकरण द्वारा $\triangle H°$ के मान समरूप पाये गये ।

ठोस कीलेट

धातु कीलेटों की लब्धि, तात्विक विश्लेषण, अणुभार, चुम्बकीय घूर्ण तथा चालकता सारणी 2 में दर्शाये गये हैं। इन यौगिकों के गलनांक तीव्र नहीं हैं, वरन् इनका विघटन 25° से० पर बिना पिघले होता है तथा 290-385° से० पर ये अपने आक्साइडों में परिवर्तित हो जाते हैं। इन यौगिकों के अल्प चालकता मान इन्हें विद्युत अनपघट्य दर्शाते हैं। इस प्रकार के प्रेक्षण इन यौगिकों में 1:3 (धातु-कीलेट) स्टाइकीयोमिट्री प्रदर्शित करते हैं।

इन लैन्थेनाँन कीलेटों के गाँय विधि द्वारा प्राप्त चुम्बकीय घूर्ण मान μ_{277} $9[J(J+1)]^{1/2}$ सूत्रानुसार प्राप्त हुये हैं जो धातु आयन की धनात्मक अवस्था को प्रदर्शित करते हैं। अतः Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) Er(III) में क्रमशः 2, 3, 5, 7, 6, 5, 4 तथा 3 अयुग्मी इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं। सदा की भाँति La(III) कीलेट प्रतिचुम्बकीय पाया गया।

चुम्बकीय प्रेक्षणों से धातु-धातु बंधुता की अनुपस्थिति पाई गई तथा इनमें चक्रण-विनिमय की भी कोई संभावना नहीं पाई गईं। इस प्रकार धातु कीलेट एकलक पाये गये। जब इन कीलेटों के μ_{Vs}N(N=परमाणु संख्या) रेखांकित किये गये तो असमान द्विककुद वक्र पाये गये।

अवरक्त स्पेक्ट्रम

संलग्नी तथा लैन्थेनाॅन कीलेटों के अवरक्त स्पेक्ट्रम की तुलना करने पर संलग्नी में फ्यूरान वलयी आक्सीजन के अतिरिक्त एजोमीथाइन नाइट्रोजन तथा सल्फोनिक आक्सीजन समूह पाये गये।

HFB व HFE के अवरक्त स्पेक्ट्रम में दो मुख्य बैंड 1195-1160cm^{-1} तथा 1630-1610cm^{-1} परास में पाये गये जो क्रमशः νSO_3H तथा ν>C=N समूहों की उपस्थिति दर्शाते हैं। लैन्थेनाँन (III) कीलेटों के स्पेक्ट्रम में 1195-1160 cm^{-1} परास में बैंड अनुपस्थित पाये गये जो νSO_3H समूह की अनुपस्थिति दर्शाते हैं। दोनों संलग्नी में कीलेटीकरण के द्वारा >C=N का मान (1630-1610 cm^{-1}) कम आवृति की तरफ विस्थापित हो गया। लैन्थेनाँन कीलेटों में तीन नये बैन्डों की उपस्थिति 585-555, 445-425, 540-520 cm^{-1} परासों में क्रमशः M—O, M—N तथा M—O (फ्यूरान वलय आक्सीजन) के बनने की पुष्टि करते हैं।

इसी प्रकार अवरक्त स्पेक्ट्रम में 250-1000 cm^{-1} की परास में किसी भी बैन्ड की अनुपस्थिति से M—M बंध की कीलेट में अनुपस्थिति की पुष्टि होती है।

3000 cm^{-1} की परस के बाहर कोई भी अवशोषण बैन्ड प्राप्त नहीं होने से इन कीलेटों की निर्जलीय प्रकृति की पुष्टि होती है।

सारणी 2

HFB व HFE के लैन्थेनॉन कीलेटों के लब्धि, अणुभार,

संघटन	उपलब्धि	अणुभार		C		H	
		प्राप्त	परिगणित	प्राप्त	परिगणित	प्राप्त	परिगणित
$[La(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	57 (60)	928 (785)	930.9 (786.9)	46.37 (36.43)	46.1 (36.59)	3.17 (3.68)	3.22 (3.81)
$[Ce(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	60 (59)	930 (786)	932.12 (788.12)	46.01 (36.39)	46.34 (36.54)	3.19 (3.70)	3.22 (3.81)
$[Pr(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	59 (61)	931 (787)	932.98 (788.98)	46.11 (36.35)	46.30 (36.50)	3.15 (3.65)	3.21 (3.80)
$[Nd(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	65 (72)	935 (790)	936.2 (992.3)	46.08 (36.21)	46.14 (36.35)	3.07 (3.63)	3.20 (3.79)
$[Sm(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	61 (57)	940 (787)	942.4 (798.4)	45.52 (35.98)	45.84 (36.07)	3.08 (3.70)	3.18 (3.76)
$[Gd(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	56 (64)	947 (803)	949.2 (805.2)	45.33 (35.65)	45.51 (35.77)	3.02 (3.61)	3.16 (3.72)
$[Tb(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	71 (54)	949 (804)	950.92 (806.92)	45.26 (35.56)	45.43 (35.69)	3.01 (3.59)	3.15 (3.72)
$[Dy(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	64 (65)	954 (809)	954.5 (810.5)	45.15 (35.42)	45.26 (35.53)	3.05 (3.56)	3.14 (3.70)
$[Ho(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	65 (58)	955 (812)	956.9 (812.93)	45.03 (35.29)	45.15 (35.43)	3.09 (3.62)	3.13 (3.69)
$[Er(C_{10}H_{12}NSO_4)_3]$	58 (65)	957 (814)	959.26 (815.26)	44.94 (35.20)	45.03 (35.33)	3.11 (3.57)	3.13 (3.68)

कोष्ठक में HFE कीलेटों के मान दिये गये हैं ।

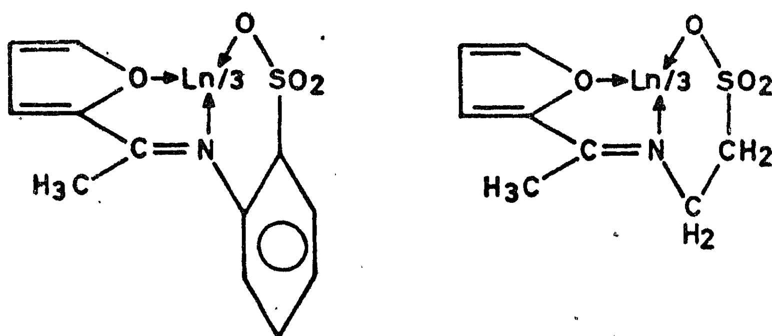
तात्विक विश्लेषण, चुम्बकीय घूर्ण तथा चालकता का विवरण

% तात्विक विश्लेषण N		S		धातु		μ_{eff}	ΩM
प्राप्त	परिगणित	प्राप्त	परिगणित	प्राप्त	परिगणित	B.M. 308°K पर	ohm^{-1} cm^2 $mole^{-1}$
4.35 (5,20)	4.51 (5.34)	10.12 (12.02)	10.31 (12.20)	14.78 (17.51)	14.92 (17.65)	Dia. —	5.92 (5.98)
4.41 (5.22)	4.50 (5.33)	10.09 (12.09)	10.30 (12.18)	14.95 (17.64)	15.03 (17.78)	2.03 (2.34)	5.40 (5.37)
4.39 (5.21)	4.53 (5.32)	10.05 (12.10)	10.29 (12.17)	14.99 (17.76)	15.11 (17.87)	3.14 (3.18)	5.85 (5.95)
4.35 (5.18)	4.48 (5.30)	10.11 (12.01)	10.25 (12.12)	15.31 (18.11)	15.40 (18.20)	3.45 (3.52)	4.90 (4.94)
4.39 (5.12)	4.45 (5.86)	10.01 (11.92)	10.19 (12.02)	15.31 (18.71)	15.96 (18.84)	1.49 (1.52)	4.75 (4.83)
4.31 (5.07)	4.42 (5.21)	9.98 (11.78)	10.11 (11.92)	16.39 (19.46)	16.56 (19.52)	7.90 (7.84)	5.05 (5.03)
4.28 (5.08)	4.41 (5.20)	9.95 (11.75)	10.09 (11.39)	16.59 (19.54)	16.71 (19.69)	9.53 (9.57)	4.33 (4.31)
4.29 (5.05)	4.40 (5.18)	9.91 (11.71)	10.06 (11.84)	16.95 (19.93)	17.02 (20.05)	19.43 (10.48)	4.28 (4.25)
4.26 (5.62)	4.39 (5.17)	9.95 (11.67)	10.03 (11.81)	17.11 (20.13)	17.26 (20.29)	10.48 (10.53)	3.94 (3.98)
4.23 (5.08)	4.38 (5.15)	9.39 (11.63)	10.00 (11.77)	17.23 (20.45)	17.44 (20.52)	9.72 (10.76)	8.75 (8.81)

नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रम

इन कीलेटों में बांडिग की पुष्टि के लिए HFB व HFE तथा Ln(III) कीलेटों के एन० एम० आर० स्पेक्ट्रम $CDCl_3/TMS$ में अंकित किये गये। इनमें भिन्न-भिन्न प्रोटॉनों के रासायनिक विस्थापन मान (δ.पी० पी० एम०) निम्न प्रकार से पाये गये।

HFE में SO_3H प्रोटॉन के सिगनल δ-11-10 तथा HFE में 11-67 पी० पी० एम० पर प्रेक्षित किये गये, परन्तु ये Ln(III) कीलेट के स्पेक्ट्रम में अनुपस्थित पाये गये। फ्यूरान वलय प्रोटॉन बहुकावस्था δ—6.25 (HFB) तथा δ-6-32 (HFE) पी० पी० एम० पर तथा एरोमैटिक प्रोटॉन δ-7-48 (HFE) पी० पी० एम० तथा एलीफेटिक प्रोटॉन ($-CH_2-$) δ-2.98 (HFE) पी० पी० एम० पर प्राप्त हुये। धातु कीलेटों में इनका विपरीरक्षण >C=N नाइट्रोजन धातु परमाणु के संकुलन को प्रदर्शित करता है। इसी प्रकार HFB व HFE में H_3C>C=N के कारण एकक अवस्था δ1.05 (HEF) तथा δ0.86 (HEF) में कोई परिवर्तन नहीं पाया गया। इससे स्पष्ट होता है कि ऐलीफेटिक प्रोटॉन का संकुलन में कोई योगदान नहीं है।



चित्र 1

इस प्रकार उपर्युक्त प्रायोगिक प्रमाणों के आधार पर लैन्थेनॉन (III) HFB व HFE कीलेटों की ज्यामिति चित्रानुसार (चित्र-I) प्रकट की गई है।

निर्देश

1. काटन, एफ० ए०, 'प्रोग्रेस इन इनआरगेनिक केमेस्ट्री' 1966 **7**, 88.
2. होड्जसन, डी० जे०, 'प्रोग्रेस इन इनआऐनिक केमेस्ट्री' 1975 **19**, 173.
3. इरविंग, एच० तथा रोजोटी, एच० एस०, 'जर्न० केमि० सोसा०' 1953, 3397.
4. हार्नेड, एच० एस० तथा एमब्री, एन० डी०, 'जर्न० अमे०केमि० सोसा०' 1934, **56**, 1050
5. फीगीस, बी० एन० तथा लेविस, जे०, इन्टरसाइन्स पब्लिसर्स, न्यूयार्क, 1968, **4**, 137.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol 32, No. 2, 1989

एक नये हैटरोसाइक्लिक ऐजो डाई का संश्लेषण तथा संक्रमण धातुओं के साथ संकुलन की सम्भावनाओं का अध्ययन

ईश्वर सिंह तथा अंजु फुटेला
रसायन विभाग, महर्षि दयानन्द विश्वविद्यालय, रोहतक (हरियाणा)

सारांश

एक नये हैटरोसाइक्लिक ऐजो डाई; 2, 6-बिस [1-हाइड्रॉक्सी-2-नैफ्थील ऐजो) पिरिडीन का संश्लेषण किया गया तथा कुछ संक्रमण धातुओं के मात्रात्मक निर्धारण के लिये एक सम्भावित अभिकर्मक के रूप में इसका अध्ययन किया गया। यह अभिकर्मक मैंग्नीज (II), आयरन (II), कोबाल्ट (II), निकेल (II), कॉपर (II), जिंक (II), सिल्वर (I), कैडमियम (II), मरकरी (II), पलैडियम (II), इत्यादि से बहुत गहरी वर्ण अभिक्रिया दर्शाता है। अभिकर्मक द्वारा कतिपय धातुओं से बनाये गये संकरों का विभिन्न पी-एच मानों पर अवशोषण स्पेक्ट्रम भी रिकार्ड किया गया। कुछ धातुओं द्वारा दी गई वर्ण-अभिक्रिया का स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी द्वारा गहन अध्ययन किया गया।

Abstract

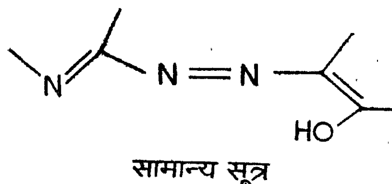
Synthesis of a new heterocyclic azo dye and its possibility of complexation with transition metals. *By* Ishwar Singh and Anju Phutela, Dcpartment of Chemistry, M. D. University, Rohtak (Haryana).

A new heterocylic azo dye, 2,6-bis [1-hydroxy-2-naphthylazo] pyridine has been synthesized and has been investigated as a possible reagent for some transition metals. This reagent gives strong colour reactions with manganese (II), iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II), silver (I), cadmium (II), mercury (II), palladium (II) etc. Absorption spectra of the complexes formed at different pH levels have been recorded. Colour reactions given by some metals have been studied spectrophoto-metrically in detail.

पिछले 30 वर्षों में हेटरोसाइक्लिक ऐजो डाइज पर बहुत गहन वैश्लेषिक अध्ययन हुआ है। इस श्रेणी के दो अभिकर्मकों, PAN 1-2 [पिरिडाइलऐजो]-2-नैफथॉल और PAR 4-2-पिरिडाइलऐजो)

-रसोर्सिनॉल, को कम के कम 40 तत्वों या धातुओं के स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी द्वारा मात्रात्मक विश्लेषण केलिए प्रयोग किया जा चुका है [1–3]। इस श्रेणी के अभिकारक दो कारणों से अच्छे माने जा सकते हैं :

(अ) ये अभिकारक बहुत ही संवेदी होते हैं, जिसका कारण है, एक ही अणु में तीन उपसह-संयोजकता स्थानों का होना[4]। एक स्थान हैटरोसाइक्लिक नाइट्रोजन परमाणु से बनता है, दूसरा ऐजो ग्रुप के नाइट्रोजन से तथा तीसरा हाइड्रॉक्सी ग्रुप के आक्सीजन से, जो प्रायः ऐजो ग्रुप के आर्थो-स्थान में होता है। इन तीनों स्थानों को हम एक सामान्य सूत्र द्वारा देख सकते हैं :



सामान्य सूत्र

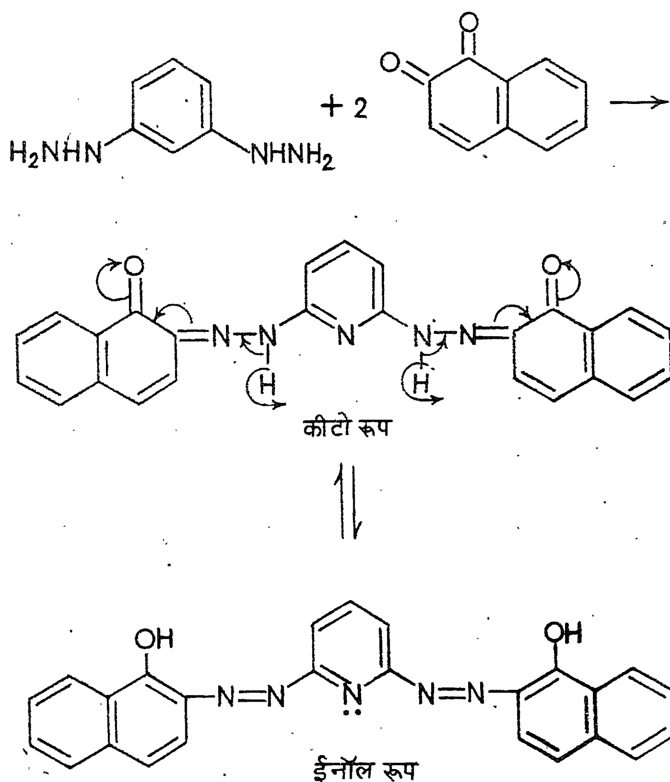
(ब) इस श्रेणी के अभिकारकों का संश्लेषण करना बहुत आसान है। इनका संश्लेषण दो विधियों से हो सकता है (i) डाइजोटाइज किये हुए 2-ऐमीनोपिरिडीन को ऐरोमैटिक घटक से युग्मित करके जिसमें क्रोमोफोरिक समूह हो, या (ii) हैटरोसाइक्लिक प्रणाली के 0-हाइड्राजीनो व्युपन्न को किसी क्विनोन के साथ युग्मित करके। इस श्रृंखला के कुछ अन्य अभिकर्मक जिनकी संवेदनशीलता प्रचलित अभिकर्मकों से अधिक है, उनका हमने संश्लेषण किया। 2, 6-बिस (1-हाइड्रॉक्सी-2-नैफथील ऐजो) पिरिडोन इसी श्रेणी का एक अति संवेदी अभिकर्मक है जो बहुत सी संक्रमण धातुओं के साथ संकुल बनाता है।

प्रयोगात्मक

अभिकर्मक का संश्लेषण

0.01 मोल 2, 6-डाइहाइड्रॉजीनो पिरिडीन को तनु ऐसीटिक अम्ल की कम से कम मात्रा में घोला गया। एक अन्य बीकर में 0.02 मोल 1, 2-नैफ्थाक्विनोन को एथेनॉल में घोला गया तथा दोनों विलयनों को मिलाया गया और कुछ समय के लिये रख दिया गया। इस मिश्रण को अमोनिया से तब तक उदासीन किया गया जब तक कि अमोनिया की गन्ध नहीं आने लगी। इसके पश्चात् प्राप्त लाल रंग के अवक्षेप को छान लिया गया, ऐथेनॉल-जल मिश्रण से दो-तीन बार धोया गया और 60-70° पर सुखाया गया।

इस यौगिक के बनने की अभिक्रिया इस प्रकार है :



कीटो रूप

ईनॉल रूप

इस यौगिक का कीटो-रूप, ईनॉल-रूप में परिवर्तित हो जाता है, अर्थात् ऐजो डाई रूप में परिवर्तित हो जाता है जिसकी जाँच अवरक्त स्पेक्ट्रम द्वारा इस प्रकार की गई : (i) 1-2-नैफ्थाक्विनॉन की अभिक्रिया के पश्चात् इसकी 1660 cm^{-1} पर तनन-आवृत्ति लोप हो जाती है तथा 3200-3250 cm^{-1} पर एक प्रबल बैन्ड प्रकट होता है जो कि एक फीनालिक —OH की तनन आवृत्ति को दर्शाता है तथा (ii) कीटो-रूप में $^{\nu}C=N$ तनन-आवृत्ति 1630-1700 cm^{-1} पर होनी चाहिये, परन्तु इसके स्थान पर $^{\nu}N=N$ की तनन-आवृत्ति 1575 cm^{-1} पर प्रकट होती है। इस अध्ययन से हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि संश्लेषित यौगिक (अभिकर्मक) ईनॉल रूप में है। इस यौगिक की शुद्धता TLC द्वारा जाँची गई।

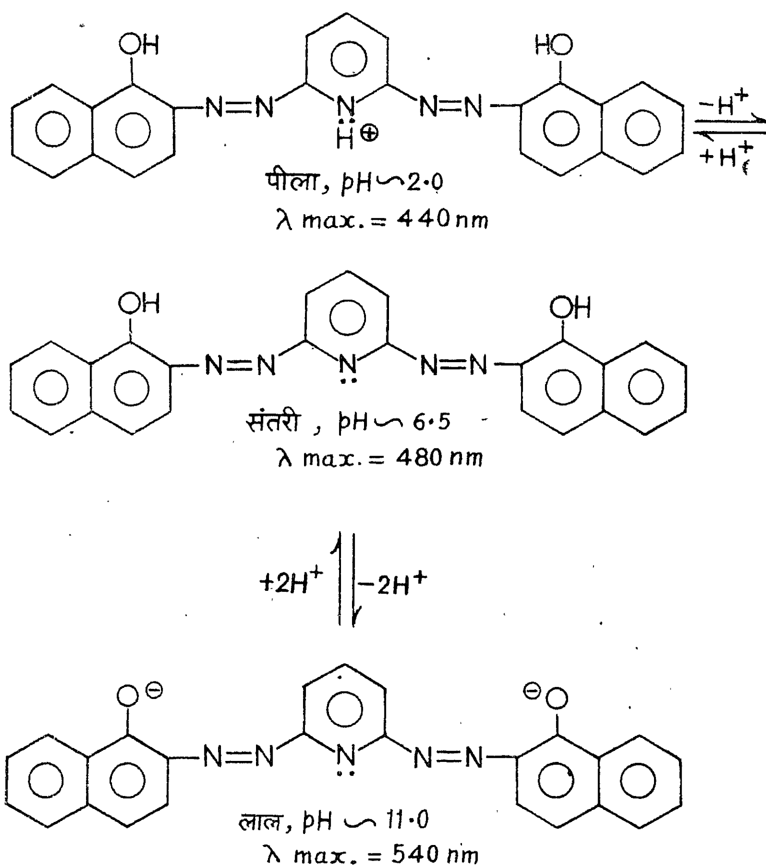
धातु आयन विलयन

धातु आयनों के विलयन बनाने के लिये नाइट्रेट या सल्फेट लवण का उपयोग किया गया और प्रत्येक का M/1000 विलयन बनाने के लिये उनका उपयुक्त भार द्वि-आसवित जल में घोला गया।

सभी प्रयुक्त रसायन ए० आर० या जी० आर० (उच्च शुद्धता) कोटि के थे।

2, 6-बिस (1-हाइड्रॉक्सी-2-नैफ्थील ऐजो)-पिरिडीन के गुण

इस अभिकर्मक को ऐथेनॉल द्वारा आसानी से क्रिस्टलित किया जा सकता है। जल में यह बिल्कुल अघुलनशील है, जबकि अन्य कार्बनिक विलायकों में आसानी से घुल जाता है। यह सान्द्र अम्लीय या क्षारीय विलयन में भी घुलनशील है। इस अभिकर्मक की तीन प्रजातियों, को जो अम्ल-क्षारीय विलयनों में होंगी, निम्नलिखित प्रकार से वर्णित कर सकते हैं :



संक्रमण-धातुओं के साथ अभिकर्मक की वर्ण-अभिक्रिया

यह अभिकर्मक विभिन्न संक्रमण-धातुओं के साथ गहरे रंगों के संकुल बनाता है जो जल में अघुलनशील हैं, परन्तु इन संकुलों का विभिन्न कार्बनिक विलायकों जैसे क्लोरोफार्म, कार्बन टैट्राक्लोराइड, बैन्जीन, एथिल ऐसीटेट आदि में निष्कर्षण किया जा सकता है। ये संकुल जल के साथ मिश्रित होने वाले विलायकों में भी घुल जाते हैं जैसे कि ऐसीटोन, ऐल्कोहल, डाइआक्सेन आदि।

परन्तु जलीय-जलीय मिक्स विलायक मिश्रण में जल 50% से अधिक न हो। विभिन्न धातुओं द्वारा बनाये गये संकुलों के रंग, उनके तीन पी एच मानों पर λ_{max} आदि सारणी 1 में दिखाये गये हैं।

कुछ संकुलों के भौतिक-रासायनिक गुण

कुछ संक्रमण-धातुओं द्वारा अभिकर्मक के साथ दी जाने वाली वर्ण-अभिक्रिया का स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी द्वारा गहन वैश्लेषिक अध्ययन किया गया। इनके द्वारा बनाये गये संकुलों के भौतिक-रासायनिक स्थिरांकों को सारणी 2 में दर्शाया गया है।

सारणी 1

विभिन्न धातुओं द्वारा अभिकारक के साथ वर्ण अभिक्रिया
(विलायक : (i) जल-ऐथेनॉल मिश्रण(50 : 50) (ii) क्लोरोफार्म में निष्कर्षण के पश्चात्)

धातु आयन	λ_{max} (nm) विभिन्न पी एच मानों पर		
	2.0	7.0	10.5
मैंगनीज (II)	530	580	605
आयरन (II)	550	560	विघटन
कोबाल्ट (II)	540	580	600
निकेल (II)	540	600	605
कॉपर (II)	470	570	620
सिल्वर (I)	520	620	620
जिंक (II)	500	560	560
कैडमियम (II)	505	560	560
मर्करी (II)	—	570	605
पलैडियम (II)	600	580	—

सारणी 2

कुछ धातुओं द्वारा बनाये गये संकुलों के भौतिक-रासायनिक गुण

भौतिक-रासायनिक गुण	आयरन (II)-संकुल	कॉपर (II)-संकुल	जिंक (II)-संकुल
λ_{max}	550 nm	570 nm	560 nm
पी-एच	5.5—7.0	7—8.5	7—8.5
मोलर विलुप्ति गुणांक (ϵ, ली०/मोल/सेमी०)	2×10^4	7.2×10^4	6×10^4
सैन्डल संवेदनशीलता[3] (माइक्रोग्राम/सेमी०^2)	0.0028	0.00088	0.0011
पूर्ण संकुल बनने के लिये अभिकारक की कम से कम मात्रा	7.5 गुणा	10 गुणा	5 गुणा
बियर-नियम का परास	0—1.4 ppm	0—1.8 ppm	0—1.8 ppm

इन सारणियों द्वारा हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि विभिन्न धातुओं के लिये यह एक अच्छा वैश्लेषिक अभिकर्मक सिद्ध हो सकता है।

निर्देश

1. एंडरसन्, आर० जी० तथा निक्लैस, जी०, 'ऐनालिस्ट', 1967, **92**, 207
2. शिबाता, एस०, "किलेट्स इन ऐनालिटिकल कैमिस्ट्री" में। सम्पादक फ्लास्का, एच० ए० और बर्नार्ड ए० जे० (जूनियर), Vol. 4, डैक्कर न्यूयार्क, 1972.
3. सैन्डल, ई० बी० तथा ओनिशी, एच०, "फोटोमैट्रिक डिटर्मिनेशन आफ ट्रेसिज आफ मैटल्स" भाग 1, Vol. 3, जानविले न्यूयार्क, 1978
4. शिबाता, एस०, 'एनालि० किम० ऐक्टा', 1961, **25**, 348

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट के साथ Fe (III), Co (II) तथा Ni (II) के संकुल

प्रमिला सिंह तथा एम० एस० कक्षवाहा
रसायन विभाग, डॉ० हरिसिंह गौर विश्वविद्यालय, सागर (म० प्र०)

सारांश

कुछ जीवनोपयोगी तत्व Fe (III), Co (II) तथा Ni (II) के प्रति एक महत्वपूर्ण ऐन्टीबायोटिक औषधि स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट के संकुलन व्यवहार का अध्ययन किया गया। $MLX2H_2O$ संरचना के (जहाँ M=Co (II), Ni (II), Fe (III); L=संलग्नी, $X=HSO_4^-$, Co (II) तथा Ni (II) संकुल में, $X=SO_4^{-2}$. Fe (III) संकुल में) अष्टफलकीय संकुल प्राप्त हुए। सभी संकुल स्थायी, रंगीन तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय पाये गये हैं। प्राप्त ठोस संकुलों का अध्ययन तत्वविश्लेषण, चुम्बकीय घूर्ण, दृश्य स्पेक्ट्रम तथा अवरक्त स्पेक्ट्रम के द्वारा किया गया। संकुलों के अवरक्त स्पेक्ट्रम से पता चलता है कि SO_4^{-2} की चतुष्फलकीय संकुलन के बाद C_2V हो जाती है तथा SO_4^{-2} द्विदन्तुर संलग्नी की तरह धातु आयन से जुड़ता है। स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट एकप्रोटानी द्विदन्तुर संलग्नी की तरह व्यवहार करता है।

Abstract

Complexes of streptomycin sulfate with Fe (III),Co (II) and Ni (II). *By* Pramila Singh and M. S. Kachhawha, Department of Chemistry, Dr. Hari Singh Gour Vishwavidyalaya, Sagar (M. P.).

Complexing behaviour of wellknown antibiotic streptomycin sulfate towards some life essential metal ions such as Fe (III), Co (II) and Ni (II) have been studied. Octahedral complexes of the composition ML X $2H_2O$ (where M = Co (II), Ni (II) or Fe (III), L = Ligand, $X=HSO^-_4$ for Co (II) and Ni (II) and X SO^{-2}_4 for Fe(III) have been isolated. The complexes were coloured, amorphous, very stable and insoluble in all the organic solvents tried. The complexes have been characterised by analytical data, magnetic moment, visible and IR spectra. IR spectra reveals that tetrahedral symmetry of SO_4^{-2} was lowered to C_2V indicating chelating bidentate coordination through sulfate. Streptomycin acts as a monoprotic bidentate ligand.

विलियम[1] की यह खोज कि 'कुछ धातुएँ (Cu, Zn, Fe, Co आदि प्रमुख हैं) जीवन के लिए आवश्यक तत्व हैं' अत्यन्त महत्वपूर्ण है। यह देखा गया है कि औषधि की तुलना में उसके कई धातु संकुल अधिक सशक्त तथा कम विषाक्त होते हैं[2]। उपर्युक्त अन्वेषण के कारण औषधि-धातु संकुलों के विस्तृत अध्ययन का व्यापक महत्व है। इन संकुलों के संगठन तथा व्यवहार के आधार पर औषधि की अमीन संयोजी आणविक प्रक्रिया, संग्रह तथा परिवहन की प्रक्रिया ज्ञात की जा सकती है[3]। प्रस्तुत शोध-पत्र में Fe (III), Co (II) तथा Ni (II) के स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट के साथ संकुलों की संरचना का अध्ययन तत्वों के विश्लेषण, चुम्बकीय घूर्ण, दृश्य तथा अवरक्त स्पेक्ट्रम के आधार पर किया गया है।

प्रयोगात्मक

संकुल का संयोजन

प्रस्तुत शोधकार्य में सभी रसायन AR/BDH के लिए गये। स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट स्ट्रेप्टोमाइसीन इन्जेक्शन (साराभाई केमिकल्स, बड़ौदा) से प्राप्त किया गया तथा उनका उसी प्रकार उपयोग किया गया। लीगैन्ड के सान्द्र जलीय विलयन में धातु लवण के जलीय विलयन को M:L::1:1 के अनुपात में संतत विलोडन करते हुए मिलाया गया। विलयन का पी-एच इस इस प्रकार से नियत किया गया जिससे कि संकुल बने जो अवक्षेपण या रंग परिवर्तन से ज्ञात हुआ। फिर इसे एक घंटे तक जल उष्मक पर रखकर गरम करते हैं और तुरन्त ठंडा करते हैं। अवक्षेप को छानने के बाद कई बार आसुत जल से धोकर पहले शुष्क $CaCl_2$ पर, फिर 110°C पर सुखाते हैं। सभी संकुल कार्बनिक विलायकों में अविलेय पाये गये। C, H तथा N का विश्लेषण सी० डी० आर० आई० लखनऊ में किया गया। पी-एच नापने के लिए इलिको डिजिटल पी-एच मीटर (माडल LI-120) का प्रयोग किया गया। संकुलों का रिफ्लेक्टेन्स स्पेक्ट्रा डिजिटल टाइप स्पेक्ट्रोफोटोमीटर माडल EV-700-22 पर 200-1000 mμ तक किया गया। संकुल तथा संलग्नी का अवरक्त स्पेक्ट्रा पर्किन एल्मर स्पेक्ट्रोफोटोमीटर Model-577 से लिया गया।

परिणाम एवं विवेचना

संकुलों का तत्व विश्लेषण सारणी 1 में दिया गया है जिससे 1:1 धातु औषधि संकुल में एक अणु सल्फेट तथा दो अणु जल की उपस्थिति मिली। Fe (III) संकुल का चुम्बकीय घूर्ण 5.84 BM मिला जो यह प्रदर्शित करता है कि इसमें 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (ग्राउन्ड स्टेट $^6A_{1g}$) है तथा यह मान अष्टफलकीय Fe (III) संकुल की सीमा में है। सभी संकुलों के रिफ्लेक्टेन्स स्पेक्ट्रा में 390 mμ पर एक बैन्ड औषधि-धातु आवेश स्थानान्तरण के कारण हो सकती है। Fe (III) संकुल में 420-790 mμ के क्षेत्र में अपेक्षाकृत कमजोर चौड़ा बैन्ड कमजोर d-d संक्रमण के एक दूसरे के ऊपर ढकने के कारण हो सकता है। अतः उपर्युक्त वर्णन के आधार पर हम कह सकते हैं कि Fe (III) संकुल की अष्टफलकीय ज्यामिति है[4]। Co (III) संकुल का 4.79 BM चुम्बकीय घूर्ण इसमें 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति प्रदर्शित करता है। रिफ्लेक्टेन्स स्पेक्ट्रा में दो बैन्ड दृश्य क्षेत्र में (1000, 750 mμ) अष्टफलकीय वातावरण में $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ तथा $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ संक्रमण के कारण हो

सारणी 1

संकुल	रंग	विघटन ताप °C	चुम्बकीय घूर्ण BM ताप 3.1°A	तत्व विश्लेषण% प्राप्त* (गणना से) C	H	N	SO_4	धातु %**
$[Fe(C_{21}H_{38}N_7O_{12})(SO_4)(H_2O)_2]$	लाल भूरा	153	5.84	32.30 (32.79)	5.65 (5.46)	12.60 (12.75)	12.55 (12.49)	7.50 (7.26)
$[Co(C_{21}H_{38}N_7O_{12})(HSO_4)(H_2O)_2]$	नीला हरा	157	4.79	32.60 (32.63)	5.63 (5.56)	12.62 (12.68)	12.35 (12.42)	7.75 (7.62)
$[Ni(C_{21}H_{38}N_7O_{12})(HSO_4)(H_2O)_2]$	हरा	165	3.37	32.50 (32.63)	5.66 (5.56)	12.55 (12.69)	12.35 (12.43)	7.68 (7.60)

* सी० डी० आर० आई० लखनऊ से सूक्ष्म रासायनिक विश्लेषण द्वारा ज्ञात

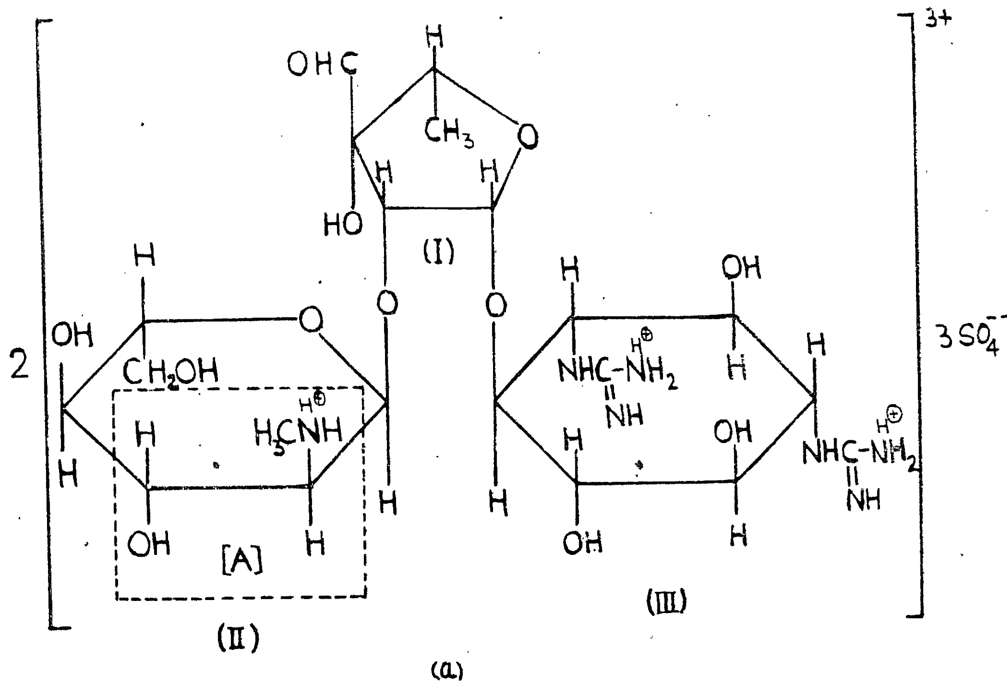
** EDTA अनुमापन से

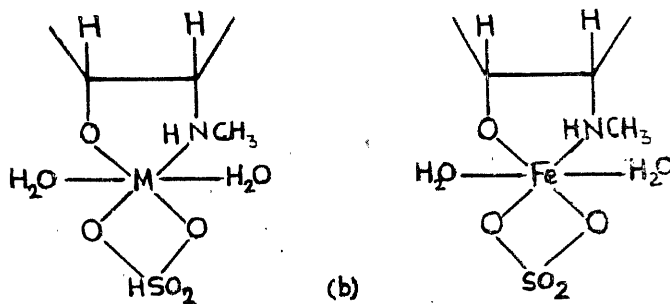
सकते हैं[5]। Ni (II) संकुल के लिए चुम्बकीय घूर्ण 3.37 BM अष्टफलकीय ज्यामिति के कारण हो सकता है। (अष्टफलकीय Ni (II) संकुल के लिए 2.9-3.7 के बीच चुम्बकीय घूर्ण होता है)[6]। पूर्ववर्ती कार्यों के आकलन के आधार पर 950 तथा 786 $m\mu$ के निकट मिलने वाला बैन्ड क्रमशः $^3A_{2g}$ (F) $\rightarrow$ $^3T_{2g}$ (F) तथा $^3A_{2g}$ (F) $\rightarrow$ $^3T_{1g}$ (F) के अनुरूप हो सकता है[7], जो कि अष्टफलकीय ज्यामिति की विशिष्टता है। लीगैन्ड के अवरक्त स्पेक्ट्रम का समानुदेशन पूर्ववर्ती कार्यों के आधार पर कर उसका संकुलों के अवरक्त स्पेक्ट्रम से तुलना की गई। स्ट्रेप्टोमाइसीन अणु की संरचना में तीन इकाइयाँ (क) स्ट्रेप्टोज, (ख) N-मेथिल-L-ग्लूकोसामाइन तथा (ग) स्ट्रेप्टीडीन होती हैं। इसमें 3 नाइट्रोजन परमाणु अत्यन्त क्षारीय होते हैं (क्योंकि यह ट्राइक्लोराइड बनाता है, यहाँ सल्फेट लिया गया है) स्ट्रेप्टोमाइसीन से H_2SO_4 प्रोटान सन्धि द्वारा जुड़ा होता है। अवरक्त स्पेक्ट्रम से पता चलता है कि संकुलन N-मेथिल-L-ग्लूकोसामीन इकाई के नाइट्रोजन द्वारा ज्वीटर आयन के स्वतन्त्र होने से होता है। संकुलन के लिए एक दूसरे सम्भव स्थान स्ट्रेप्टीडीन इकाई के नाइट्रोजन परमाणु हैं परन्तु त्रिविमिक प्रभाव के कारण यह सम्भव नहीं है। लीगैन्ड तथा संकुल दोनों के ही स्पेक्ट्रा में 3600-3545 cm^{-1} के आसपास बैन्ड νOH के कारण कहे जा सकते हैं। 1305 तथा 1280 cm^{-1} के करीब बैन्ड फीनालिक C-O तथा OH डिफार्मेशन कम्पन के कारण हो सकता है[8]। —NH_2 समूह के νN-H में सामान्य रूप से कोई परिवर्तन नहीं है। N-H डिफार्मेशन कम्पन भी अपरिवर्तित है। -C-NH_2 समूह में νC-N



का अपरिवर्तित होना इस नाइट्रोजन परमाणु का संकुलन में भाग न लेना दर्शाता है। N-मेथिल-L-ग्लूकोसामीन इकाई के —N-CH_3 अधिशः का νC-N लीगैन्ड में 1130 cm^{-1} पर है जबकि संकुलों में
|
यह बैन्ड 20-30 तरंग संख्या में खिसका हुआ है तथा इसकी तीव्रता भी कम हो गई है जो इस बात का द्योतक है कि यह नाइट्रोजन परमाणु संकुलन में भाग ले रहा है[9]। स्वतन्त्र सल्फेट आयन उच्च सममिति बिन्दु समूह चतुष्फलकीय के अन्तर्गत आता है[10]। सल्फेट आयन के चार आधारभूत कम्पनों (V_1, V_2, V_3 तथा V_4) में से केवल पिछले दो (V_3, V_4) अवरक्त सक्रिय हैं। औषधि के स्पेक्ट्रम में एक बैन्ड 1015 cm^{-1} पर SO_4^{--} में चतुष्फलकीय सममिति के कारण है। सभी संकुलों में 980-950 तथा 485-450 cm^{-1} के करीब बैन्ड V_1 तथा V_2 के कारण है। जैसा कि नियम हैं कि SO_4^{--} के द्विदन्तुर संलग्नी समन्वय के कारण इसकी सममिति कम होकर C_2V हो जाती है तथा V_3 और V_4 तीन तीन बैन्ड में बँट जाते हैं, यहाँ भी संकुलों में V_3 के तीन बैन्ड 1150-1135, 1090-1080 तथा 1050-1010 cm^{-1} के करीब हैं तथा V_4 के तीन बैन्ड 655-650, 605-600 तथा 485-475 cm^{-1} के करीब मिले हैं जो सल्फेट आयन के द्विदन्तुर संलग्नी के रूप में C_2V सममिति में जुड़ना दर्शाता है। Fe (III), Co (II) तथा Ni (II) संकुलों में 520, 530 तथा 530 cm^{-1} पर बैन्ड νM-N तथा 425, 460 तथा 420 cm^{-1} पर बैन्ड νM-N के कारण है[11]। संकुलों में जल के अणु की उपस्थिति 3500-3400, 1620-1600, 810-805 तथा 425 (Fe (III)), 460 (Co (II)), 420 (Ni (II)) में पाये जाने वाले बैन्ड के कारण कही जा सकती है क्योंकि ये बैन्ड νO-H, H-O-H बेन्डिग तथा जल के अणु के राकिंग तथा वैगिंग गति के कारण होते हैं[10, 12]।

निष्कर्ष के रूप में कहा जा सकता है कि स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट में तीन नाइट्रोजन परमाणु अत्यन्त क्षारीय हैं। इसकी आयनिक संरचना चित्र में दर्शायी गई है। अवरक्त स्पेक्ट्रम से स्पष्ट है कि केवल N-मेथिल L-ग्लूकोसामीन इकाई का नाइट्रोजन परमाणु संकुलन में भाग ले रहा है। यह विश्लेषण आँकड़ों के पक्ष में है जो 1:1 संकुल का बनना दर्शाता है। साथ ही यह पूर्ववर्ती कार्य के भी पक्ष में है[3-17] जिसमें 1:1 संकुल बनना बताया गया है। अवरक्त स्पेक्ट्रम तथा तत्व विश्लेपण आँकड़ों के आधार पर दो अणु जल तथा एक सल्फेट आयन का कोआर्डिनेशन स्फियर में होना निश्चित है। उपर्युक्त वर्णन के





चित्र 1

(a) स्ट्रेप्टोमाइसीन सल्फेट (I) स्ट्रेप्टोज (II) N-मेथिल-L ग्लुकोसामीन (III) स्ट्रेप्टीडीन इकाइयाँ

(b) बन्धन स्थान [N-मेथिल L-ग्लुकोसामीन इकाई] M=Co (II), Ni(II)

आधार पर संकुलों की संरचना चित्र (1) के अनुसार हो सकती है। इस प्रकार के स्ट्रेप्टोमाइसीन एक प्रोटानी द्विदन्तर संलग्नी की तरह से व्यवहार करता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

शोध कार्य हेतु आवश्यक सुविधा प्रदान करने के लिए हेतु लेखिका प्रो०. एस० पी० बनर्जी, विभागाध्यक्ष, रसायन विभाग की आभारी है।

निर्देश

1. विलियम्स, डी० पी० 'दी मेटल्स आफ दी लाइफ' अध्याय 2, वान नार्स्ट एण्ड रीनहोल्ड, न्यूयार्क, 1977.
2. क्रिस्चनर तथा अन्य, 'जर्न० मेडि० केमि०', 1966, **9**, 369.
3. हेराल्ड, सी० नेलसन तथा जार्ज, डब्ल्यू० वाट, 'जर्न० इनआर्गै०, न्यूक्लि० केमि०' 1979, **41**, 406.
4. श्रीवास्तव, ए० के०, राना, वी० बी० तथा मोहन मदन, 'जर्न० इनआर्गे० न्यूक्लि० केमि०' 1978, **36**, 3864.
5. जार्जेन्सन सी० के०, 'एबसोर्बसन स्पेक्ट्रा एन्ड केमिकल बांन्डिग इन काम्प्लेक्सेस' एडिसन वेस्ले पब्लिशिंग कम्पनी इंक रीडिंग, मास, 1962.
6. फिजिस, बी० एन० 'इन्ट्रोडक्सन टू लीगैन्ड फील्ड' जॉन विले एन्ड सन्स
7. लीचर, ए० डी० तथा बॉलहाउसन, सी० जे०, 'एनालि० फिजि०', 1959, **6**, 134.
8. बेलामे, सी० जे० 'एडवान्सेज इन इन्फारेड ग्रुप फ्रिक्वेन्सीस' मिथुन एन्ड क०, लन्दन, 1958.
9. कोल्थफ, एन० बी०, 'जर्न० आप्ट० सो० अमे०' 1950, **40**, 397.
10. नाकामोटो, के० 'इन्फारेड एन्ड रमन स्पेक्ट्रा आफ इनआर्गेनिक एन्ड कोआर्डिनेशन कम्पाउन्ड' (तृतीय संस्करण) विले, इन्टरसाइन्स पब्लिकेशन न्यूयार्क, 1963.
11. अली, एम० ए० तथा लिविंगटन, एस० ई०, 'कोआर्डिनेशन केमि० रिव्यू०', 1974, **13**, 101.
12. नितिनगावा, जे० एन्ड शिमानुची टी०, 'स्पेक्ट्रोकिम० आक्टा०' 1964, **20**, 429.
13. फोपे, डब्ल्यू० ओ० तथा लाजे, डब्ल्यू० ई०, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०' 1955, **76**, 2199.
14. अग्रवाल, जे० के० तथा विजयवर्जिया, आर० 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०' 1975, **52**, 190.
15. वही, 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०' 1975, **52**, 578.
16. वही, 'प्रोसी० इन्डिया अका० साई०' ए 1975, 82(2) 65-69 (इंग०)
17. नीबरगाल, पी० जे० तथा हुसुमार, डी० ए०, क्रेसमन डब्ल्यू० ए०, सुजिता, ई० टी० तथा डोलूसिओ, जे० टी०, 'जर्न० फार्माकोल०', 1966, **18**, 729-38.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

कागज वैद्युतकण संचलन विधि से Hg(II),Be(II),Cu(II)-साइटोसीन संकुलों का अध्ययन

एस० के० मिश्र
रसायन विभाग, आगरा कालेज, आगरा

ए० पी० मिश्र
रसायन विभाग, सागर विश्वविद्यालय, सागर

तथा

के० एल० यादव
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

सारांश

कागज वैद्युतकणसंचलन की सहायता से धातु-संलग्नी समय का विलयन में अध्ययन करने के लिये एक नवीन विधि का वर्णन किया गया है। यह तकनीक धातु आयन बिन्दु के संलग्नी (लिगैण्ड) विलयन से युक्त पृष्ठभूमिक वैद्युतअपघट्य की विभिन्न पी० एच० मानों पर गतिशीलता पर आधारित है। पी० एच० का गतिशीलता के विरुद्ध अंकन करने पर प्राप्त लेखाचिप्र से द्विअंगी संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक की गणना की गई। 0.1 आयनिक शक्ति (μ) तथा $35\pm0.1°C$ ताप पर Hg(II), Be(II) एवं Cu(II)-साइटोसीन का स्थायित्व स्थिरांक क्रमश: 7.50 ± 0.05, 6.12 ± 0.07, 7.06 ± 0.06, $5..77\pm0.05$ तथा 6.51 ± 0.04. 4.91 ± 0.06 पाया गया।

Abstract

Study of Hg (II)—, Be (II)—, Ce(II)—cytosine complexes by paper electrophoresis. *By* S. K. Mishra, Department of Chemistry, Agra Colleg, Agra; A. P. Mishra, Department of Chemistry, University of Saugar, Saugar and K. L. Yadava Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad.

The metal-complexes of nucleic acid base constituent play a dominant role in many biological processes. The equilibrium data based on complexation involving life essential metal ions and bioactive ligand, viz, cytosine gives insight into many physicochemical processes.

The paper-electrophoresis, afte eliminating the effect of vitiating factors, viz. temperature, capillary flow, electroosmosis, adsorption etc. has been used as a competent electrometric technique for the study of interaction between electroactive substances in solution. The mcthod is based on the migration of metal ion spot under electrical influence with the variation of hydrogen ion conccntration in background electrolyte. The plot of pH against mobility were used to obtain the information on the formation of binary complexes and to calculate their stability constant.

The stabilility constants ($\log K_1$ and $\log K_2$) of Hg (II), Be (II) and Ce(II) with cytosine have been found to be 7.50+0.05, 6.12±0.07 ; 7.06±0.06, 5.77±0.05 and 6.41±0.04, 4.91±0.06, at M=0.1 and temperature 35±0.1°C.

प्यूरीन और पिरामिडिन के धातु संकुलों की जैव-तंत्रों में एक प्रभावी भूमिका है। साइटोसीन डी० एन० ए० एवं आर० एन० ए० अणुओं का आधारभूत संघटक है। प्यूरीन, पिरामिडीन और धातु आयनों की अन्योन्य क्रिया का अध्ययन करने की योजना के अन्तर्गत यह आवश्यक समझा गया कि साइटोसीन के साथ धातु आयनों के बनने वाले संकुलों की प्रकृति और प्रकार का पता लगाया जाय।

कागज वैद्युतकरण संचलन द्वारा विलयन अवस्था में धातु संकुलों का अध्ययन करने तथा स्थायित्व स्थिरांक निर्धारित करने के प्रयास किये गये[1,2]। हमारी प्रयोगशाला में पदशः संकुल निर्माण का अध्ययन करने के लिये एक नवीन विधि विकसित की गई[3,4,5]।

सामान्यतः वैद्युतकणसंचलन तकनीक के व्यवहार में कई त्रुटियों की संभावना रहती है[6,7]। वैद्युतकण संचलन के दौरान ताप, वृद्धि कागज पर केशिकाप्रवाह, वैद्युत-परासरण, अधिशोषण, आणविक चालनी-प्रभाव आदि आवेशअर्द्धांशं की गतिशीलता प्रभावित कर सकते हैं। इस शोध-पत्र में वर्णित तकनीक इन दूषक कारकों से लगभग मुक्त है। प्रस्तुत अनुसंधान में (Hg(II), Be(II), Cu(II)-धातु आयनों का साइटोसीन के साथ बने संकुलों का अध्ययन किया गया है।

प्रयोगात्मक

उपकरण

सिस्ट्रोनिक्स पेपर इलेक्ट्रोफोरेसिस इक्वीपमेंट न० 604 (भारत) का उपयोग किया गया। इस उपकरण में पी० वी० सी० से निर्मित दो टैंक होते हैं। वैद्युतकण के दौरान उत्पन्न उष्मा को दूर करने के लिये पतले प्लास्टिक आवरण से ढ़की 1 कि० ग्रा० भार की दो आयताकार खोखली प्लेटों का उपयोग किया गया जिसमें निश्चित तापमान का जल प्रवाहित किया जाता है। पूरे उपकरण को वायुमण्डलीय नमी आदि से बचाने के लिये पी० वी० सी० निर्मित पारदर्शी ढक्कन से ढक दिया गया। प्रत्येक टैंक में एक प्लेटिनम इलेक्ट्रोड लगा होता है। बोल्टता-स्थायीकारी से विभव-परिवर्तन को दूर करते हैं। पी-एच का मापन इलिको मॉडेल L_{1-10} पी० एच० मीटर की सहायता से किया गया।

प्रयुक्त रासायनिक सामग्री

प्रयुक्त समस्त रसायन वैश्लेषिक कोटि के थे। सारे प्रयोग में दुबारा आसुत जल का प्रयोग किया गया।

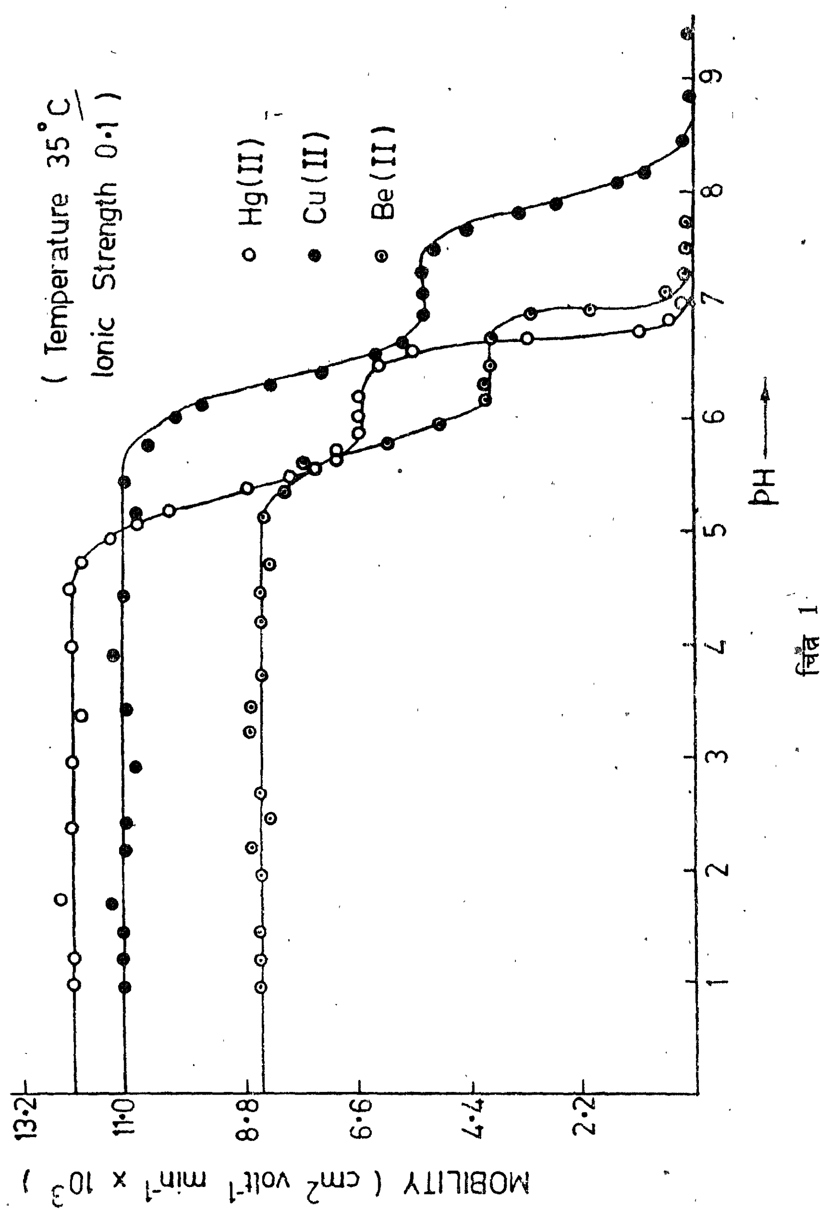
Hg(II), Be(II) और Cu(II) के परक्लोरेट बनाये गये। इन धातुओं के नाइट्रेट लवण में सोडियम कार्बोनेट मिलाने से इनके कार्बोनेट अवक्षेपित हो गये जिन्हें 1% परक्लोरिक अम्ल से क्रिया कराकर इनके परक्लोरेट प्राप्त कर लिये गये। धातु परक्लोरेटों की अंतिम सान्द्रता 5.0×10^{-3}M रखी गयी।

Hg(II) का संसूचन (पहचान) हाइड्रोजन सल्फाइड जल की सहायता से, Cu(II) की पहचान 1–(2- पिरिडालाजो)-2-नेफ्थाल (PAN) के 0.1% W/V विलयन की सहायता से तथा Be(II) की पहचान ऐलुमिनोन अमोनियम ऐसीटेट के 0.1% W/V विलयन की सहायता से की गयी। सिल्वर नाइट्रेट के संतृप्त जलीय विलयन को ऐसीटोन से तनु करके तथा 2% ऐल्कोहलिक कास्टिक सोडा विलयन से ग्लूकोस बिन्दु का संसूचन किया गया।

9.0 M परक्लोरिक अम्ल, 2.0 M सोडियम हाइड्राक्साइड, 0.5 M साइटोसीन के संग्रह विलयन बनाये गये। द्विअंगी संकुल के अध्ययन में 0.1 M परक्लोरिक अम्ल एवं 1.0×10^{-2} M साइटोसीन का मिश्रण पृष्ठभूमिक वैद्युतअपघट्य के रूप में प्रयुक्त किया गया।

विधि

ह्वाटमैन नं० 1 (30×1 से० मी०) की तीन पट्टियाँ लेकर उनके मध्य में धातु आयन का बिन्दु लगाया गया। तीन अतिरिक्त पट्टियों पर ग्लूकोस के विन्दु लगाये गये। इन पट्टियों को उष्मा एवं विद्युत-रोधी धातु प्लेटों के मध्य सैंडविच कर दिया गया। इन प्लेटों को वैद्युतकण संचलन उपकरण में इस प्रकार रखा गया कि प्रत्येक पट्टी के दोनों किनारे टैंकों में डूबे रहें। प्रत्येक टैंक में 150 से० मी० पृष्ठभूमिक वैद्युतअपघट्य डाला गया। इन कागज पट्टियों को पृस्ठभूमिक वैद्युत अपघट्य विलयन से विसरण द्वारा एक घंटे तक भीगने दिया गया। तत्पश्चात् एक घंटे तक 200 वोल्ट की विद्युत प्रवाहित की गयी। कागज-पट्टियों को बाहर निकाल कर सुखा लिया गया। अभिगमित बिन्दुओं को विशिष्ट अभिकर्मकों से संसूचित कर लिया गया। प्रत्येक पट्टी पर पूर्व अंकित रेखा से धातु बिन्दु द्वारा तय की गई दूरी को नाप लिया गया। तीनों पट्टियों पर तय की गई दूरी का माध्य लिया गया। ग्लूकोस बिन्दु द्वारा तय की गई दूरी को जोड़ अथवा घटा कर वैद्युत परासरण शोधन कर लिया गया। ऐनोड की तरफ चली गई दूरी को ऋणात्मक तथा कैथोड की तरफ तय की गई दूरी को धनात्मक माना गया। चूँकि टैंक के ऊपर अनिग्मित पट्टी की लम्बाई 26.5 से० मी० थी अत: प्रत्येक पट्टी पर प्रयुक्त विभव प्रवणता 7.5 वोल्ट/से० मी० हुई। धातु बिन्दु द्वारा तय की गई दूरी को विभव-प्रवणता से भाग देने पर गतिशीलता प्राप्त हो गई। गतिशीलता एवं पी० एच० के मध्य प्राप्त लेखाचित्र को चित्र संख्या 1 में दर्शाया गया है।

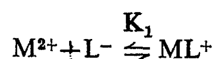

(Temperature 35°C
Ionic Strength 0·1)
Hg(II)
Cu(II)
Be(II)
MOBILITY (cm² volt⁻¹ min⁻¹ x 10³)
13·2
11·0
8·8
6·6
4·4
2·2
1
2
3
4
5
6
7
8
9
pH

चित्र 1

परिणाम तथा विवेचना

धातु बिन्दु की समग्र वैद्युतकण संचलन गतिशीलता को पी० एच० के विरुद्ध अंकित करने पर प्राप्त वक्र में तीन अधित्यकाएँ (प्लेटो) आती हैं (चित्र 1)। एक प्लेटो उस पी० एच० क्षेत्र को इंगित करता है जहाँ पर गतिशीलता लगभग समान होती है। यह तभी संभव है जबकि कोई संकुल अत्यधिक मात्रा में बने। पहले प्लेटो को छोड़ कर प्रत्येक किसी संकुल-जाति (स्पीशीज) के निर्माण की सूचना देता है। प्रथम प्लेटो असंकुलित धातु आयनों की गति के कारण आता है। यह निम्न पी० एच० क्षेत्र में होता है जहाँ पर कि साइटोसीन की प्रोटॉनित स्पीशीज (H_2L^+) का सान्द्रण अधिकतम होता है। अतः यह निष्कर्ष निकाला गया कि साइटोसीन की प्रोटॉनित स्पीशीज अनसंकुलित होती है। इस प्लेटो के बाद गतिशीलता क्रमशः घटती है, जिसका तात्पर्य है कि साइटोसीन की आयनित स्पीशीज संकुल बना रही है जिसकी सान्द्रता पी० एच० बढ़ने के साथ घटती जा रही है। चित्र 1 के प्रत्येक वक्र का दूसरा प्लेटो धनायनिक प्रकृति के 1 : 1 संकुल निर्माण की सूचना दे रहा है। पी०एच० बढ़ाते जाने पर प्रत्येक वक्र पर शून्य गतिशीलता का तीसरा प्लेटो प्राप्त होता है जो कि वैद्युत-उदासीन 1 : 2 संकुल निर्माण की सूचना देता है। यह तभी संभव है जबकि साइटोसीन की दो ऐनायनिक स्पीशीज एक द्विसंयोजी धातु आयन से संयुक्त हों। रासायनिक साहित्य से भी अनप्रोटानित साइटोसीन की ऐनायनिक स्पीशीज की लिगेंटिंग-गुण की पुष्टि होती है[8,9,10]।

उपर्युक्त विवेचना के आधार पर साइटोसीन ऋणायन (L^-) के साथ धातु आयन संकुलन को निम्नलिखित समीकरणों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :—



$$M^{2+} + L^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} ML^+$$



$$ML^+ + L^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} ML_2$$

कागज पट्टी पर धातु बिन्दु वस्तुतः असंकुलित धातु-आयन, 1 : 1 संकुल और 1 : 2 संकुल का समूह होता है। इस धातु-बिन्दु द्वारा वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव में चली गई समग्र गतिशीलता को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :—

$$U = \Sigma u_n \cdot f_n \tag{1}$$

जहाँ u_n और f_n किसी विशिष्ट संकुल स्पीशीज की गतिशीलता और मोल अंश हैं। विभिन्न रासायनिक साम्यों को ध्यान में लेते हुए इस समीकरण को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है :—

$$U = \frac{u_0 + u_1 k_1 [L^-] + u_2 k_1 k_2 [L^-]^2}{1 + k_1 [L^-] + k_1 k_2 [L^-]^2} \tag{2}$$

जहाँ u_0, u_1 एवं u_2 क्रमशः असंकुलित धातु आयन, 1 : 1 संकुल एवं 1 : 2 संकुल की गतिशीलता है; k_1 एवं k_2 प्रथम और द्वितीय स्थायित्व-स्थिरांक हैं। इस समीकरण का उपयोग पदशः स्थायित्व स्थिरांक की गणना में किया गया। प्रथम स्थायित्व स्थिरांक की गणना करने के लिये प्रथम और द्वितीय

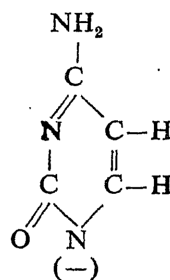
प्लेटो के मध्य का वक्र संगत है। जहाँ पूर्ण गतिशीलता u, असंकुलित धातु आयन की गतिशीलता u_0 तथा प्रथम संकुल की गतिशीलता u_1 के गणितीय माध्य के बराबर होती है, उस पी-एच पर $K_1 = 1/[L^-]$ साइटोसीन के वियोजन स्थिरांक ($k_1 = 10^{4.51}$; $k_2 = 10^{10.82}$)[11] की सहायता से, उस पी० एच० पर साइटोसीन ऐनायन की सान्द्रता की गणना कर लेते हैं। इसी प्रकार द्वितीय संकुल के स्थायित्व स्थिरांक (k_2) की गणना द्वितीय और तृतीय प्लेटो के मध्य-वक्र की सहायता से की गयी। गणना से प्राप्त मानों को सारणी 1 में दर्शाया गया है।

सारणी 1

Hg(II), Be(II) और Cu(II) के द्विअंगी संकुलों का स्थायित्व स्थिरांक

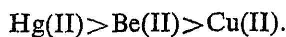
आयनिक शक्ति (μ)=0.1 साइटोसीन ऋणायन

तापमान 35±0.1°C



धातु आयन	प्रायोगिक गणना से प्राप्त स्थायित्व स्थिरांक $\log K_{1ML}^{M}$	$\log K_{2ML_2}^{ML}$	साहित्य में उपलब्ध स्थायित्व स्थिरांक $\log K_{1ML}^{M}$	$\log K_{2ML_2}^{ML}$
Hg(II)	7.50±0.05	6.12±0.07	—	—
Be(II)	7.06±0.06	5.77±0.06	—	—
Cu(II)	6.41±0.04	4.91±0.06	2.0[8]	—
			1.40[9]	2.65[9]
			3.1[10]	—

सारणी 1 के अवलोकन से ज्ञात होता है कि स्थायित्व-स्थिरांकों का ह्रासमान क्रम इस प्रकार है :—


Hg(II)>Be(II)>Cu(II).

वैद्युतकण संचलन विधि से प्राप्त मान खान एवं उनके सहयोगियों[10,12,13] द्वारा प्राप्त मान में पर्याप्त अन्तर है। यहाँ उल्लेखनीय है कि खान आदि ने एक ही निकाय के लिये अलग-अलग मान

निर्धारित किये हैं। इन शोधार्थियों द्वारा साइटोसीन की उदासीन किस्म को ही एकमात्र संकुलन स्पीशीज मानना त्रुटिपूर्ण है। हम लोगों द्वारा प्रयुक्त वैद्युतकण संचलन तकनीक से स्पष्ट है कि साइटोसीन की ऋणायनिक स्पीशीज ही संकुलन करती है। ताप, आयनिक सान्द्रता, माध्यम तथा अन्य प्रायोगिक स्थितियों में अन्तर भी प्राप्त मानों में मामूली भिन्नता का कारण हो सकती हैं।

निर्देश

1. जोकल, वी० जे०, Chromatograpay, 1964, **14**, 71.
2. बर्नाट, जे०, Rocz., Chem. Ann. Soc. Chem. Polonorum, 1964. 38, 343
3. सिंह, आर० के० पी०, सरकार जे० के०, खेलावन, आर० तथा यादव, के० एल० Chr oma tographia 1980, 93, 709.
4. मिश्रा, ए० पी०, मिश्रा, एस० के० तथा यादव, के० एल०, Acta. Chimica Hungarica 1988, **125**, 295.
5. मिश्रा एस० के०, मिश्रा ए० पी० तथा यादव के० एल०, Revista de Chimie 1988, **5**, 406.
6. मैकडॉनाल्ड, एच० जे०, Ionographj, Electrophoresis in Stabilized media, Ycar Book Publication, Chicago, 1965.
7. शा, डी० जे० Electrophoresis, Academic, London & New York, 1969, पृष्ठ 99-103
8. मार्टिन, आर० बी०, Feb. Proc. 1961, 20, No. 3, sppl. 10, 54.
9. रीनर्ट, जी० तथा विक०, आर, R. Hopp-Seyler's Z. Physiol. Chem., 1969, 350, 1310.
10. खान, एम० एम० तकी तथा कृष्णमूर्ति, सी० आर०, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, **36**, 711.
11. मिश्रा, ए० पी०, मिश्रा, एस० के० तथा यादव, के० एल०, J. Electro. Chem. Soc. (India), 1986, **35**, 9.
12. खान, एम० एम० तकी तथा ज्योति, एम० एस०, Ind. J. Chcm. 1977, 15 A, 1002.
13. खान, एम० एम० तकी तथा ज्योति, एम० एस०, J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. **40**, 1731.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

कैंसर की उत्पत्ति तथा उपचार में कीलेट संकल्पना (एक शोध समीक्षा)

पुरुषोत्तम बी० चक्रवर्ती

रसायन विभाग, मो. वि. आदर्श महाविद्यालय, भोपाल

सारांश

कैंसर की उत्पत्ति तथा उपचार में कीलेट संकल्पना के विकास का समीक्षात्मक अध्ययन प्रस्तुत करते हुए, जानकारी के आधार पर कैंसर उत्पत्ति की कीलेट क्रियाविधि का पुनरीक्षण किया गया है। साथ ही कैंसर तथा अर्बुदरोधी औषधियों की क्रियाविधि की विवेचना कीलेट प्रतिरोधी प्रमुख औषधि मेथोट्रेक्सेट की कीलेटीकारक प्रवृत्ति के आधार पर की गयी है।

Abstract

Chelate hypothesis in cancer. A review. *By* Purushottam B. Chakrawarti, Chemistry Department, Motilal Vigyan Adarsh Mahavidyalaya, Bhopal (M. P.)

The chelate hypothesis in cancer formation and its inhibition has been reviewed. Mechanisms for formation of cancer through carcinogenic metal ions and carcinogenic molecules have been discussed. Similarly the activity of antimetabolites has been reviewed in the light of their strong chelating tendency. The probable mechanism of the action of the principal folate-antagonist methotrexate has also been discussed in the light of this hypothesis.

1. कीलेट संकुल

उपसहसंयोजन यौगिकों के विकास के इतिहास में "वलय संरचना" वाले संकुलों की खोज अत्यन्त महत्वपूर्ण रही है। जब धातु आयन से संयोजित होने वाला अणु अपने दो या दो से अधिक दाता समूहों का उपयोग करते हुए एक या एक से अधिक वलयों का निर्माण करता है तो बनने वाला संकुल 'कीलेट' कहलाता है। सामान्यतः कीलेट वलयों में धातु आयन को मिलाकर पाँच या छः सदस्य होते हैं। क्योंकि इन वलयों में तनाव निम्नतम पाया गया है। कीलेट संकुलों के अध्ययन का महत्व गुरुतर रहा क्योंकि ये विभिन्न क्षेत्रों, विशेष रूप से भेषजीय एवं वैश्लेषिक जगत में, अपनी महत्वपूर्ण भूमिका के लिए काफी चर्चित रहे हैं। अनेक वैविध्यपूर्ण रासायनिक तथा जैविक समस्याएं कीलेट वलयों के निर्माण से सीधी सम्बन्धित पायी गयी हैं। पौधों और प्राणियों के पोषण के लिए आवश्यक धातुयें

जैव-तंत्र में कीलेट वलय के रूप में ही रहती हैं—यथा, हेमिन एक लौह कीलेट तथा क्लोरोफिल एक मैग्नीशियम वलय-यौगिक है। अनेक एन्जाइम तथा मेटाबोलाइट धातु कीलेट होते है और सम्भवतः अधिकांश ऐन्जाइम धातु कीलेटों की तरह की कार्य करते हैं[1–3]।

धातु कीलेट औषधियों की जैविक क्रिया में भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। धातु के साथ कीलेटन पर औषधियों में कुछ विशिष्ट भौतिक गुण उत्पन्न हो जाते हैं—यथा निम्न वियोजन स्थिरांक, विशिष्ट उप-अपचयन विभव, विलेयता तथा इलेक्ट्रॉन-वितरण। धातु कीलेटों का दीर्घ क्रियाकाल होता है और मूल औषधि की तुलना में ये उत्तेजना, अधिक विसरण और रक्त में उच्च सान्द्रता प्रदान करते हैं[4–7]।

2. कैंसर और इसकी उत्पत्ति

कार्डियोवैस्कुलर विकारों के. बाद कैंसर मृत्यु का सबसे भयंकर कारण बनता जा रहा है। यद्यपि कैंसर रोग की जानकारी आज से 3500 वर्ष पूर्व से (मिश्र वासियों को) रही है, फिर भी स्वतः उत्पन्न कैंसर के कारणों एवं इसके उपचार का सही तथा सम्पूर्ण ज्ञान अभी तक प्राप्त नहीं हो सका है।

ट्यूमर (अर्बुद) ऊतकों की अपसामान्य संहति होती है—एक ऐसी वृद्धि, जो अपने जनक ऊतक से काफी बड़ी तथा असम्बद्ध रहती है। अर्बुद कोशा, सभी दृष्टि से सामान्य कोशा के समान रहती है, अंतर केवल इतना होता है कि इनमें अत्यधिक परिमाण में कोशा-विभाजन की प्रवृत्ति होती है। "कार्सीनोजन" (कैंसर उत्पादक) शब्द का उपयोग विस्तृत अर्थों में किया जाता है क्योंकि "मानव महा-मारी" की प्रचलित धारणा तथा प्राणियों के जैव निर्धारणों (बायो-एसे) द्वारा भी "प्रारंभक" (इनी-शिएटिंग एजेंट) अभिवर्धक (प्रमोटिंग ऐजेन्ट) तथा "परिवर्तन कारकों" में स्पष्ट अंतर करना संभव नहीं हो पाता। "म्यूटेजन" एक रासायनिक अथवा भौतिक कारक माना जाता है जो आनुवांशिक पदार्थ में वंशानुगत-परिवर्तन उत्पन्न करने में समर्थ हो। ये परिवर्तन चाहे बिन्दु उत्परिवर्तन (पॉइन्ट म्यूटेशन) हों अथवा क्रोमोसोमीय-उत्परिवर्तन हों तथा चाहे जनन कोशिकाओं में हों अथवा दैहिक कोशिकाओं (सोमेटिक-सेल) में।[8]

कैंसर का प्रारंभ (इनीशिएशन) मूल रूप से एककोशीय प्रक्रिया है। इसके विपरीत "अर्बुद" एक बहुकोशीय अभिव्यक्ति मानी जाती है। बहुपदीय प्रारूप में कैंसर एक कोशा से उत्पन्न माना जाता है। इसके दो प्रमुख चरण होते हैं—एक प्रारंभ और दूसरा अभिवृद्धि (प्रोमोशन)।

अनेक साक्ष्य बताते हैं कि कैंसर उत्पादक पदार्थ कुछ कोशकीय प्रोटीनों की सामान्य जैविक क्रियाविधि में बाधा उत्पन्न करके अपना कार्य करते हैं[9]।

3. कैंसर की कीलेट अभिकल्पना

कैंसर से संबंधित आधुनिक अभिकल्पनाओं में कीलेट-अभिकल्पना को काफी समर्थन मिल रहा है। ऐसी मान्यता है कि कैंसर उत्पत्ति तथा इसके निराकरण दोनों में कीलेटीकरण महत्वपूर्ण भूमिका

निभाता है । पिछले वर्षों में किये गये बड़ी मात्रा में कार्यों से सिद्ध होता है, कि यथार्थ कैंसर-उत्पादक तथा यथार्थ कैंसर-निवारक पदार्थ या तो, मूल रूप से अथवा उपापचयन के बाद, कीलेट बनाने की प्रबल प्रकृति रखते हैं । इसी प्रकार, कैंसर उत्पादक आयन, सामान्यतः संक्रमण धातुओं के आयन होते हैं, जिनमें कीलेट निर्माण की प्रबल प्रवृत्ति होती है । ये संक्रमण धातु आयन आर० एन० ए० को वांछित विन्यास बनाये रखने में मदद करते हैं तथा विटामिन, एन्जाइम तथा न्यूक्लीय अम्लों के साथ संकुलों के रूप में रहते हैं[9] ।

यह बताया जा चुका है कि सूचना-स्थानान्तरण की विभिन्न अवस्थाओं, डी० एन० ए० प्रतिकृतन (रेप्लीकेशन), आर० एन० ए०-संश्लेषण तथा प्रोटीन संश्लेषण सभी में धातु आयनों की आवश्यकता होती है । डी० एन० ए०-प्रतिकृतन एक अत्यन्त जटिल प्रक्रिया है, जिसमें विभिन्न प्रकार के एन्जाइम सम्मिलित रहते हैं, डी० एन० ए०-पॉलीमरेस भी । सबसे अच्छी तरह से ज्ञात डी० एन० ए-पॉलीमरेस है ई० कोडॉल से प्राप्त डी० एन० ए०-पॉलीमरेस-I । यह गलत रूप से बने डी० एन० ए० के खण्डों की मरम्मत के लिये उत्तरदायी रहता है । इस एन्जाइम में प्रबलतापूर्वक संयोजित जिंक रहता है । इसके प्रमाण हैं कि जिंक ही एन्जाइम को डी० एन० ए० से आबन्धित रखता है । अपने कार्य की पूर्ति के लिये एन्जाइम का Mg(II) अथवा Mn(II) जैसे द्विसंयोजक धनायनों द्वारा उत्प्रेरित किया जाना भी आवश्यक होता है जो न्यूक्लियोटाइड-ट्राइफॉस्फेट सबस्ट्रेट को एन्जाइम से संयोजित रखने का साधन होता है ।[9]

एन० एम० आर० अध्ययनों से पता चलता है कि डी० एन० ए०-पॉलीमरेस, Mn(II) तथा सबस्ट्रेट के मध्य त्रिअंगी संकुल बनता है । इस प्रकार धातु-आयन सबस्ट्रेट की संरचना व्यवस्थित रखने में सहायता करता हैं ताकि द्वि-हेलिक्स में स्थित हो सके । इसी प्रकार ई० कोलाई-आर० एन० ए० पॉलीमरेज की अभिक्रिया में Zn(II)-आयन सम्मिलित रहता है तथा Mg(II), Mn(II) अथवा Co(II) आयन उत्प्रेरक का कार्य करते हैं । [9]

कैंसर उत्पादक धातुएँ

धातु आयनों की जैविक सक्रियता एकदम विशिष्ट होती है । यद्यपि धातु आयन प्रत्येक आनुवांशिक-नियमन के लिये आवश्यक होते हैं, किंतु गलत धातु आयन अथवा आवश्यक धातु आयनों की भी गलत सांद्रताएं आनुवंशिक नियमन में गलती का कारण बन जाती हैं अर्थात् ये डी० एन० ए० की मरम्मत तथा आर० एन० ए० के संश्लेषण के लिये उत्तरदायी एन्जाइमों की क्रिया को परिवर्तित कर सकते हैं और प्रोटीन संश्लेषण में पोलीपेप्टाइड श्रृंखला में गलत ऐमीनों अम्ल जोड़ सकते हैं जिसके फलस्वरूप कैंसर उत्पन्न हो सकता है । इस तरह धातु आयन तिर्यक आबन्धन (क्रास लिंकिग), गलत-युग्मन तथा विघटन द्वारा कैंसर उत्पत्ति में महत्वपूर्ण साझेदारी निभाते प्रतीत होते हैं । उदाहरणार्थ, सही रूप से व्यवस्थित डी० एन० ए० अणुओं के लिये यह आवश्यक है कि केवल डीऑक्सीन्यूक्लिओटाइड न्यूक्लिइक अम्ल में समायोजित हो, न कि राइबोन्यूक्लिओटाइड । डी० एन० ए०-पोलीमरेस की इन दो एकलकों (मोनोमरों) में अंतर करने की क्षमता एन्जाइम को उत्प्रेरित करने वाले धातु आयन की प्रकृति पर निर्भर करती है । Mg(II) की उपस्थिति डी-ऑक्सीन्यूक्लीयोटाइड के समायोजन को सुनिश्चित कर

देती है किंतु Mn(II) तथा अन्य त्रिसंयोजक धातु-आयन राइबोन्यूक्लिओटाइडों के समायोजन को उत्प्रेरित करते हैं ।[10] अतः Fe(III), Al(III), Cr(III) आदि गलत धातु आयनों की उपस्थिति में संभवतः एन्जाइम (ई० कोलाई) राइबो-तथा डीऑक्सो-न्यूक्लिओटाइडों में सही रूप से अंतर नहीं कर पाता और गलती से राइबो-के साथ डीऑक्सी-न्यूक्लीओटाइड का भी समायोजन कर लेता है ।[11–13] व्यवहार में इस अंतर का कारण संभवतः सक्रिय आयन Mg(II) का अधिक प्रबल संकुलन-सामर्थ्य वाले अन्य आयनों (Fe(III), Al(III), Cr(III) आदि) द्वारा प्रतिस्थापन होता है क्योंकि ये धातु आयन सामान्य कोशिका में कीलेटीकरण की क्रिया द्वारा लाये जा जकते हैं तथा सामान्य एन्जाइम-तंत्र अथवा न्यूक्लीइक अम्लों से आवश्यक धातु आयनों को प्रतिस्थापित कर सकते हैं, जिनका इलेक्ट्रानिक विन्यास समान ही होता है । जैविक-तंत्र धातु-कीलेट से जल के अणु हटाते हुए भी संयोजित हो सकता है । अनेक धातु आयन कैंसर उत्पत्ति के कारण बताये गये हैं । यथा—As(III), As(V), Be(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III), Al(III), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Se(II), Pt(IV), Mo(VI), Zn(II) आदि[14,9,15] ।

संभवतः मानव में धातु यौगिकों द्वारा कैंसर की उत्पत्ति की प्रथम जानकारी पॉट[15] ने दी । सुन्दरमान[14] ने धातु आयनों द्वारा, प्रायोगिक प्राणियों में कैंसर उत्पत्ति के अध्ययनों का एक विस्तृत पुनरावलोकन प्रस्तुत किया है जबकि लोइब तथा सहयोगियों[16] ने कैंसर उत्पादक तथा म्यूटेजेनीय धातु यौगिकों द्वारा गलत कोडिंग (मिस कोडिंग) की घटनाओं पर प्रकाश डाला । सिरोवर तथा लोइब ने धातु कैंसर तथा डी० एन० ए०–पॉलीमरेस के साथ डी० एन० ए०-संश्लेषण कम करने की क्षमता के अन्तर्सम्बन्ध का अध्ययन किया ।[17] कैंसर उत्पत्ति में धातु आयनों की भूमिका अब स्थापित होती जा रही है । अल्पांश में मिलने वाले तत्वों (ट्रेस एलिमेंट्स) की कैंसर युक्त एवं बिना कैंसर वाले ऊतकों, रक्त तथा सीरम में सांद्रताओं के आकलन से संबंधित अनेक अध्ययन प्रकाश में आये हैं[15] जिनसे पता चलता है कि कैंसर के प्रारंभ तथा विकास के दौरान कुछ धातु आयनों की सांद्रताओं में वृद्धि होती है और कुछ की सांद्रताओं में कमी । इसी प्रकार अर्बुद की वृद्धि में CN—B_{12} तथा Ado—B_{12} का एक निश्चित व्यवहार देखा गया है और इसका कारण एन्जाइमी तंत्र के साम्य में बाधा उत्पन्न होना बताया गया है ।[18]

कैंसर उत्पादक यौगिक

सैकड़ों यौगिकों को कैंसर उत्पादक या अर्बुद्ध उत्पन्न करने वाले पदार्थों की श्रेणी में रखा गया है और यह सूची लगातार लम्बी होती जा रही है।[19],[9] सामान्यतः कैंसर उत्पादक कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों में भी जैविक दृष्टि से महत्वपूर्ण धातु आयनों से संकुलित होने या कीलेट बनाने की प्रबल प्रवृत्ति होती है । इस तरह बने धातु कीलेट सामान्य एन्जाइम-तंत्र की क्रियाविधि में परिवर्तन उत्पन्न करके अथवा न्यूक्लिइक अम्ल से क्रिया करके आनुवांशिक पदार्थों की संरचना तथा कार्य में परिवर्तन कर नये संगुणित प्रोटीन बनाते हैं, जिन्हें सामान्य एन्जाइम तंत्र नियंत्रित नहीं रख पाते । इस प्रकार कीलेटन की क्रिया एन्जाइमी क्रिया अथवा न्यूक्लिइक अम्ल-संश्लेषण को परिवर्तित करके कैंसर उत्पत्ति का कारण बन जाती है ।[20]

4. कैंसर तथा अर्बुद (ट्यूमर)–रोधी औषधियों की क्रियाविधि

कैंसररोधी औषधियाँ भी अपसामान्य (कैंसर उत्पादक) धातुओं से सीधे संयोजित होकर अथवा संक्रमण धातुओं के माध्यम से अपसामान्य न्यूक्लिइक अम्लों से आबंधित होकर कैंसर उत्पत्ति को अनुप्रेरित कर सकती है।[21,22] इसी प्रकार अधिकांश अर्बुदरोधी औषधियाँ कोशिका विभाजन की क्रिया विधि (क्रोमोसोमीय प्रत्यावर्तन तथा पृथक्करण अथवा साइटोप्लास्मीय वृद्धि के लिये आवश्यक न्यूक्लिओटाइड तथा प्रोटीन संश्लेषण) में बाधा डालकर कार्य करती हैं। फॉलिक अम्ल-प्रतिरोधी (ऐंटागोनिस्ट), प्यूरीन प्रतिरोधी अथवा पिरीमिडीन प्रतिरोधियों के समान प्रमुख ऐंटी-मेटाबोलाइटों (चयापचय-रोधियों) की क्रिया, औषधि और मेटाबोलाइट की सांरचनिक-समानता पर निर्भर करती है। अक्सर इनकी सामान्य मेटाबोलाइटों से एन्जाइम के प्रति प्रतिस्पर्धा रहती है और अपनी अधिक प्रबल प्रीति के कारण ये एन्जाइमी क्रिया को रुद्ध कर देते हैं। (ऐसा भी हो सकता है कि औषधियाँ ऐन्जाइम द्वारा स्वयं चयापचयित हो जायें और कोशिकाओं में अन्य प्रक्रियाओं को रोक दें)। इस क्रिया-विधि में कुछ धातु आयन तथा उनके संकुल भी संभवतः पर्याप्त सहायक सिद्ध हुए हैं। इनमें प्रमुख हैं Cu(II), Fe(II), Au(III), Pt(II) तथा Zn(II)[23]।

कीलेटन की इसी अवधारणा के आधार पर विभिन्न कैंसर-रोधी औषधियों की कीलेटन-प्रवृत्ति तथा उनके विभिन्न संक्रमण धातुओं के साथ संकुलों का विस्तृत अध्ययन प्रकाश में आया है। ऐल्बर्ट[24–26] एवं नयन तथा डे[27–29] ने अनेक शोधपत्रों में कैंसर उपचार से संबंधित कई जैविक दृष्टि से महत्वपूर्ण यौगिकों की संकुलन प्रवृत्ति का मात्रात्मक अध्ययन प्रस्तुत किया है। इनमें प्रमुख हैं— प्राकृतिक तथा संश्लेषित प्टेरीडीन, राइबोफ्लेविन, प्यूरीन, थायोग्वूनीन, ऐडीनीन, फॉलिक अम्ल तथा इसके व्युत्पन्न। उन्होंने बताया है कि इनमें से अधिकांश में, 8–हाइड्राक्सी-क्वीनोलीन के अनुरूप कीलेटीकारक विन्यास उपस्थित हैं। अतः ये भी इसी की तरह धातु आयनों से कीलेट बनाते हुए आबंधित होते हैं। धातु संकुलों के कैंसर के उपचार में उपयोग के क्षेत्र में काफी कार्य हुआ है। इनमें प्रमुख हैं Pt(II)[30], Cu(II)[31] Fe(II)[32], Au(III)[33], Zn(II)[34], आदि। कोनोपकाइट तथा ब्रेजेनेस[14] ने सेलीनियम तथा इसके संकुलों के कैंसर-उपचार में उपयोगों की समीक्षा करते हुए बताया है कि सेलीनियम प्रतिरक्षक प्रणाली (Immune defence system) का कार्य करता है।[35]

फोलेट ऐन्टागोनिस्ट

अर्बुदरोधी औषधियों में प्रमुख वे हैं जो फोलेट चयापचयन (मेटाबोलिस्म) को प्रभावित करती हैं (अर्थात् फोलेट ऐंटागोनिस्ट)। फोलिक अम्ल, कोशिका के लिये आवश्यक एक महत्वपूर्ण रासायनिक अवयव है। यह प्टेरॉइल ग्लूटेमिक अम्ल (PGA) होता है। PGA हाइहाइड्रोफोलेट (DHF) में अपचित होता है तथा स्तनधारी (मेमेलियन) ऊतकों में DHF रिडक्टेस DHF को टेट्राहाइड्रोफोलेट (THF) में अपचयित कर देता है। PGA की सक्रिय अवस्था THF है। साइट्रोवोरम फेक्टर (फोलिनिक अम्ल) के साथ THF, फोर्मिलेटिंग को-एन्जाइम के समान क्रियाशीलता वाला उत्पाद बनाता है। [36–37[इस को-एन्जाइम की आवश्यकता अनेक एक-कार्बन ऐन्जाइमी स्थानान्तरों के लिये पड़ती है।[38,39] सभी फोलेट-प्रतिरोधी (ऐंटागोनिस्ट) DHF-रिडक्टेस को अवरुद्ध करते हैं। इसका अर्थ यह

हुआ कि THF नहीं बनता तथा इस तरह फोलेट द्वारा होने वाली सभी एक-कार्बन स्थानान्तरण अभिक्रियाएँ नहीं हो पातीं।

एक महत्वपूर्ण फोलेट प्रतिरोधी औषधि मेथोट्रेक्सेट (4-एमीनो N^{10} मेथिल प्टेरॉइल ग्लूटैमिक अम्ल) है। संरचना में फोलिक अम्ल के अनुरूप होने के कारण यह, DHF-रिडक्टेस की क्रियाशील स्थितियों के लिये, DHF से प्रतिस्पर्धा करता है। इस तरह मेथोट्रेक्सेट फोलिक अम्ल के अपचयन को रोक कर ऊतकों की कोशिका उत्पत्ति में बाधा पहुँचाता है[40]। यथार्थ में मेथोट्रेक्सेट की एन्जाइम के प्रति प्रीति, फोलिक अम्ल की तुलना में 10^5 गुना अधिक पायी गयी है।

हाल ही में चक्रवर्ती तथा सहयोगी[18,41,33] ने मेथोट्रेक्सेट की विभिन्न जैविक महत्व के धातु आयनों के साथ अभिक्रियाओं का मात्रात्मक अध्ययन प्रस्तुत किया है। इन अध्ययनों के परिणाम बताते हैं कि :

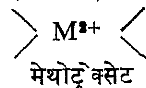
1. मेथोट्रेक्सेट में विभिन्न धातु आयनों के प्रति प्रीति फोलिक अम्ल की तुलना में बहुत अधिक है।

2. अम्लीय माध्यम में मेथोट्रेक्सेट धातु आयनों से संकुलित होते समय अपने दोनों कार्बोक्सिल समूहों का उपयोग करते हुए एक द्विदंती लीगैंड का व्यवहार करता है और स्थायी कीलेट बनाता है।

3. इसके धातु कीलेटों में पर्याप्त सहसंयोजक गुण होता है जो इसकी उच्च लिपिड-विलेयता की ओर इंगित करता है।

4. मेथोट्रेक्सेट धातु आयनों के साथ द्विदंती लीगैंड की तरह व्यवहार करते हुए 1:1 तथा 1:2 (धातु : लीगैंड) कीलेट बनाता है। अतः धातु आयनों की कम से कम दो उपसहसंयोजकताएँ असंतृप्त रह जाती हैं जिनका उपयोग धातु-औषधि कीलेट संभवतः ऐन्जाइम से संयोजित होने में करता है। इस तरह यह एन्जाइमों क्रिया को रुद्ध करके कोशिकाओं के विभाजन को रोक देता है।

DHF—रिडक्टेस

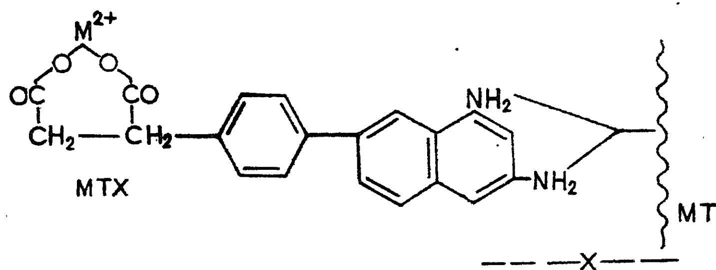


मेथोट्रेक्सेट

5. क्योंकि औषधि की धातु आयनों से प्रीति बहुत अधिक होती है, अतः इस त्रिअंगी-संकुल का स्थायित्व बहुत अधिक होना चाहिए। फिर आबंध में उपस्थित उच्च सहसंयोजक गुण के प्रकाश में इसकी लिपिड में विलेयता भी काफी उच्च होनी चाहिए। यही कारण है कि यह औषधि रोगियों में काफी लम्बे समय तक एन्जाइम से आबंधित मानी गयी है।

लगभग इसी तरह के परिणाम बारॉन तथा सहयोगियों[44] प्राप्त किये हैं। इनके अनुसार मेथोट्रेक्सेट (MTX) मेटेलोथायोनिन (MT) प्रोटीन के साथ आवश्यक धातु आयनों

के माध्यम से कीलेट बना लेता है।[45] MT धातु आयन (Cd^+) के साथ आबंधित होता हैं जो MTX धातु संकुल से संयोजित होकर MT–MTX–Me संकुल बनाता है जिसमें सिस्टीन अंश आवश्यक धातुओं तथा भारी, हानिकारक धातुओं को भी आबंधित कर लेता है :



निर्देश

1. स्काट, डी० ए० तथा फिशर, ए० एम०, 'बायोकेम० जर्न०' 1935, **29**, 1048.

2. मेक्डॉनल्ड, एम० आर० तथा कोनिल, 'जर्न० जन० फिसिओ०', **1941**, **25**, 53.

3. ग्रीन, एम० एम०, ग्लैण्डर, जे० ए०, कोनिनघम, एल० डबल्यू० तथा न्यूरथ, एम०, 'जर्न० एम० केम० सोसा०, 1952, **64**, 2112.

4. शुबर्ड, जे, 'केमिकल स्पेसिफिसिटी इन बॉयोलाजीकल इनटरएक्शन' सम्पादक-आर० एन० गोल्ड, ऐकेडेमिक प्रेस, न्यूयार्क. 154.

5. एलबर्ट, ए०, तथा रीज, सी० डब्ल्यू० 'नेचर', 1956, **177**, 433.

6. एलबर्ट, ए०, 'नेचर', 1953, **172**, 201.

7. लिन्डेनबॉम, ऐ०, व्हाइट, एम० आर० तथा शुबर्ट, जे०, 'जर्न० आर्कि० बायोकेम० एण्ड बायोफिजि०', 1954, **52**, 110.

8. फ्लेसेल, सी० पी०, फर्स्ट, ए० तथा रेडिंग, एस० बी०, 'मेटिल आयन इन बायोलोजिकल सिस्टम' सम्पा०-सीगल, एच०, भाग–10, अध्याय 2, 1980 मार्सेल डेकर न्यूयार्क

9: आईकॉर्न, जी० एल०, वहीं, अध्याय-1.

10. सेल्सर, डब्लू, फ्रे, के, ब्रंक, सी० तथा पून, आर०, 'प्रोसी० नेश० ऐकेड० साइंस (यू० एस०)' 1972, **69** , 238.

11. सेल्सर, डब्लू, 'ऐन० रिव० बायोकेम०' 1974, **43**, 923.

12. श्रीवास्तव, आर० सी०, फ्रोशलिच, जे० तथा आइकॉर्न, जी० एल०, 'बायोकेम' 1978, **60**, 879.

13. चक्रवर्ती, पी० बी० तथा श्रीवास्तव, सरिता, 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०' (प्रकाशनाधीन)

14. सुन्दरमान, एफ० डब्लू, 'टा० फॉस्मेट टॉक्सीकॉलो०,' 1971 9, 105.

15. ईसाक, एच० जे० 'मेटिल आयन इन बायोलोजीकल सिस्टम' सम्पा०-सीगल, एच० भाग—10, अध्याय–3, मार्सेल डेकर, न्यूयॉर्क, 1980 तथा अध्याय में दिये गये अन्य संदर्भ ।

16. लोइब, एल०, कुकेल, टी० तथा कोपलिट्ज, एम०, 'ट्रेस ऐलिमेंट्स इन हेल्थ एण्ड डिज़ीज'', सम्पा० एम० खारारी, रबेन प्रेस, न्युऑर्क 1979.

17. सिरोवर, एम० ए० तथा लोइब, एल० ए०, 'जर्न० बायलो० केम०' 1977, **252**, 3605

18. कोनोपकाइट, एस० तथा ब्राजनेस, जी०, ''मेटिल आयन इन बाइलोजीकल सिस्टम'' भाग—10, अध्याय–**6** मार्सेल डेकर, न्यूयार्क, 1980.

19. हार्टवेल, जे० एल०, ''यू० एस० पब्लिक हैल्थ सर्विस पब्लिकेशन,' नं० 149, (1951) तथा ''इन्वेन्टरी ऑफ हेजार्डस केमिकलस'' एप्को, भोपाल तथा, पर्यावरण विभाग, भारत सरकार

20. फस्ट, ए०, ''केमिस्ट्री ऑफ कीलेशन इन कैंसर'', थॉमस स्प्रिंग फील्ड, इली० **1963**.

21. दत्ता, एस० पी० तथा रॉबिन बी० आर०, 'बायो केम० बायोफिजि० एक्टा०' 1956, **19** 5724.

22. हादूम, ए ''सीबार फाउन्डेशन सिम्पोसियम ऑन कार्सीनिजेनेसिस मेकेनिस्म ऑफ ऐक्शन', बोस्टन, लिटिल ब्राउन एण्ड क्र०, 1965, 300.

23. वेल्स, 'ऐन० न्यू० ऐके० साई०', 1950, **50**, 1202.

24 ऐल्बर्ट, ए०, 'बायोकेम० जर्न०,' 1950, **47**, 531.

25. ऐल्बर्ट, ए०, वही, 1952, **50**, 690.

26. ऐल्बर्ट, ए०, वही 1953, **54**, 646.

27. नयन, आर तथा डे, ए० के०, 'ज० नेचरफोर्श, 1972, **27** बी, 688.

28. नयन, आर० तथा डे, ए० के०, वही 1970, 25 बी, 1453.

29. नयन, आर० तथा डे, ए० के०, 'जर्न० इन्डियन केम० सोसा०, 1973, **50**, 98.

30. रोसनबर्ग बी, ''मेटल आयन इन बायलोजीकल सिस्टम्स'' सम्पा०-एच० सीगल, खंड **11**, अध्याय 3 मार्सेल डेकर न्यूयार्क

31. सोरेन्सन, जे० आर० जे०, वही, खंड **14** पृ० 94-99.

32. ब्राउन, डी० ए० तथा चिदाम्बरम, एम० व्ही, वी, खंड—**14**, अध्याय—5.

33. डेश, के० सी० तथा शिमडबोर, एच०, वही, खंड—14, अध्याय—**6**.

34. ब्रुअर, जी० जे०, वही, खंड–14, अध्याय--3.

35. स्पेलहोल्ज, जे० ई०, मार्टिन, जे० एलश्गेरलाक, एम० एल० तथा हिनजरलिंग, आर० एच०, 'प्रोसे० सोसा० ऐक्स० बायलो० मेडे०, 1973, **143**, 685, 1975 **148**, 37.

36. डॉक्टर, वी० एम० तथा टूनेल, जे० बी०, वही, 1975, 87, 498.

37. जक्रजेवस्की, एस० एफ० तथा निकॉल, सी० ए०, 'जर्न० बायोलो० केम०,' 1955, **213**, 697.

38. ग्रीनबर्ग, जी० आर०, 'फेडेरेशन प्रोसी०' 1954, **13**, 745.

39. किस्ल्युक, आर० एल० तथा सकामी, डब्लू० 'जर्न० बायोलो० केम०', 1955, **214**, 47.

40. ब्लेकले, आर० एल०, 'बायोकेम जर्न०' 1954, **58**, 448.

41. चक्रवर्ती, पी० बी० तथा श्रीवास्तव, सरिता, 'नेशनल ऐके० साइंस लेटर्स' 1981 **4(6)**, 243.

42. चक्रवर्ती, पी० बी० तथा श्रीवास्तव, सरिता, 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०' 1985, **62**, 265; 1986, **63**, 688.

43. चक्रवर्ती, पी० बी० "जर्न० साइंटि० इन्ड० रिसर्च," 1989 (प्रकाशानाधीन)।

44. बारोन, एम० जी०, इनिस्टा, एम०पी० तथा रिबास, बी०, "ट्रॉक्सीकोलॉजीकल 'तथा एन्वायरमेन्टल केमिस्ट्री" सम्पा-हुसिगर ओ० तथा फ्रेई आर डब्लू०, खंड 13 1987, गार्डन ब्रीच साइंस पब्लि० न्यूयार्क।

45. इनिस्टा, एम० पी०, रूबिओ, एम०सी० तथा रिबास, बी०, 'ऐन० रील० ऐके० फार्म०' 1985, **51**, 357.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

कोजिक अम्ल, आइसोनिसिनेमाइड तथा थिओब्रोमीन के कार्बामरकरी (II) संकुलों का अध्ययन

के० के० दहिया, एम० पी० सिंह एवं एन० के कौशिक

रसायन विज्ञान विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सारांश

विभिन्न प्रकार के कार्बामरकरी (II) संकुलों जैसे $RHgL^1$(I), $RHgClL^2$(II) तथा $RHgClL^3$ (III) का संश्लेषण तथा उनकी विशेषताओं का वर्णन किया गया है (HL^1=कोजिक अम्ल, L^2=आइसोनिसिनेमाइड, L^3=थिओब्रोमीन, R=p—क्लोरो फेनिल ($p-ClC_6H_4$), p—ब्रोमोफेनिल ($p-BrC_6H_4$)। चालकता मापन द्वारा ज्ञात होता है कि ये जटिल यौगिक विद्युतअपघट्य नहीं है। अवरक्त स्पेक्ट्रमी तथा पराबैंगनी स्पेक्ट्रमी (IR तथा UV स्पेक्ट्रमों) अध्ययन से धातु आयन तथा लीगैण्ड में बने आबन्धों का निर्धारण किया गया है। ^{1}HNMR से प्राप्त आंकड़ों से इन यौगिकों की रससमीकरणमिति निश्चित की गई है।

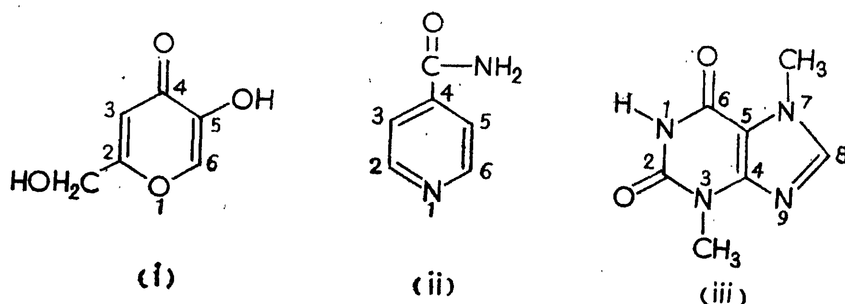
Abstract

Organomercury (II) complexes of kojic acid, isoniacinamide and theobromine. *By* K. K. Dahiya, M. P. Singh and N. K. Kaushik, Chemistry Department, Delhi Unverssty, Delhi.

Various carbomercury (II) coordination compounds of the type $RHgL^1$ (I), R HgCl L^2 (II) and R HgCl L^3 (III), have been synthesised and characterized, where HL^1=kojic acid, L^2=isoniacinamide, L^3=theobromine; R=p—chlorophenyl, p-bromyphenyl. Conductance measurements show that these compounds are not ionized in solution. Nature of linkage between these ligands and metal ion has been derived from IR and UV spectral studies. ^{1}H NMR spectra are also described.

कोजिक अम्ल एक प्रतिजैविक पदार्थ है जो ऐस्पर्जिलस से उत्पन्न होता है। यह **ई० कोलाइ** तथा **एस० ऐयूरियस** की वृद्धि में बाधा उत्पन्न करता है।[1,2] आइसोनिसिनेमाइड भी एक प्रतिजैविक यौगिक है जिसका विशेष उपचारार्थ प्रभाव होता है[3]। थिओब्रमीन का उपयोग मूत्रल के रूप में किया जाता है[4]।

क्योंकि दवा की प्रतिजैविक क्रियाशीलता धातु आयन की उपस्थिति से बदल जाती है, अतः यह विचार किया गया कि कोजिक अम्ल (i) आइसोनिसिनेमाइड (ii) तथा थिओब्रोमीन (iii) के अनेक कार्बामर-करी (II) जटिल यौगिक बनाये जायें तथा उन के गुणों का अध्ययन किया जाये। चूंकि इन यौगिकों में ऐसे अनेक तत्व विद्यमान हैं जो कि धातु आयनों के साथ विभिन्न प्रकार के आबंध बना सकते हैं तथा इन जटिल यौगिकों की संरचना का अध्ययन करना रुचिकर हो सकता है अतः यहाँ इसी प्रकार



चित्र 1

के अध्ययन का वर्णन किया गया है। इससे पूर्व भी हम धातु आयन तथा जैविक अणुओं की पारस्परिक अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं।[5–7]

प्रयोगात्मक

सभी अभिकर्मक उच्च शुद्धता श्रेणी के प्रयुक्त किये गये। कोजिक अम्ल "फ्लूका" स्विट्जरलैण्ड से खरीदा गया। ओइसोनिसिनेमाइड तथा थिओब्रोमीन ऐल्ड्रीच केमिकल क० यू० एस० ए० से प्राप्त किया गया। $p-ClC_6H_4HgCl$ तथा $p-BrC_6H_4HgCl$ मानक विधि द्वारा बनाये गये।

उच्च कोटि का टेट्राहाइड्रोफ्यूरॉन (THF) लिया गया जिसे फिर से शुष्क किया गया। इसके लिए टेट्राहाइड्रोफ्यूरॉन को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड तथा सोडियम धातु की महीन तार पर बारी-बारी से रखा गया। पत्पश्चात् इसका आसवन लीथियम-ऐलुमिनियम हाइड्राइड की उपस्थिति में किया गया। चालकता मापन हेतु नाइट्रोबेन्जीन का शुद्धिकरण फे की विधि द्वारा किया गया[9]।

वैद्युत्चालकता मापन हेतु ऐलिको चालकता-ब्रिज (मॉडल CM–82) का और अवरक्त स्पेक्ट्रम लेखन के लिए पर्किन-एल्मर UV–Vis स्पेक्ट्रममापी (मॉडल 554) का उपयोग किया गया। प्रोटॉन एन० एम० आर० स्पेक्ट्रम 500 Hz प्रसर्प चौड़ाई के वेरियन A–60 स्पेक्ट्रममापी पर 30°C तापमान पर लेखित किये गये। रासायनिक सृति को TMS के सापेक्ष δ के मूल्यों में प्रस्तुत किया गया है।

जटिल यौगिकों के बनाने की विधियाँ

(i) कोजिक अम्ल के संकुलों का बनाना

25 मिली THF में RHgCl का 0.01 मोल विलयन उसे, 25 मिली० THF में बने कोजिक अम्ल के 0.01 मोल (1.42g) विलयन में मिला देते हैं। प्राप्त मिश्रण को सामान्य तापमान पर

लगभग 3 घंटे तक विलोडित किया गया तथा छान लिया। निस्यन्द को लगभग एक चौथाई तक वाष्पीकृत किया गया तथा उसमें पेट्रोलियम ईथर मिला दिया। इस प्रकार $RHgL^1$ का अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे पेट्रोलियम ईथर से धोकर ऐसीटोन से पुनः क्रिस्टलित किया गया।

(ii) **आइसोनिसिनेमाइड के संकुलों को बनाना**

25 मिली० THF में RHgCl का 0.01 मोल विलयन तथा आइसोनिसिनेमाइड का 0.01 मोल (1.22g) विलयन बनाकर उन्हें मिलाया गया। सामान्य तापमान पर लगभग **2** घण्टे तक विलोडित किया गया तथा मिश्रण को छान लिया। निस्यन्द को लगभग एक-तिहाई तक वाष्पीकृत करके उसमें पेट्रोलियम ईथर मिला दिया। इस प्रकार $RHgCl(L^2)$ का अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे पेट्रोलियम ईथर से धोकर ऐसीटोन से पुनः क्रिस्टलित किया गया।

(iii) **थिओब्रोमीन के जटिल यौगिकों का बनाना**

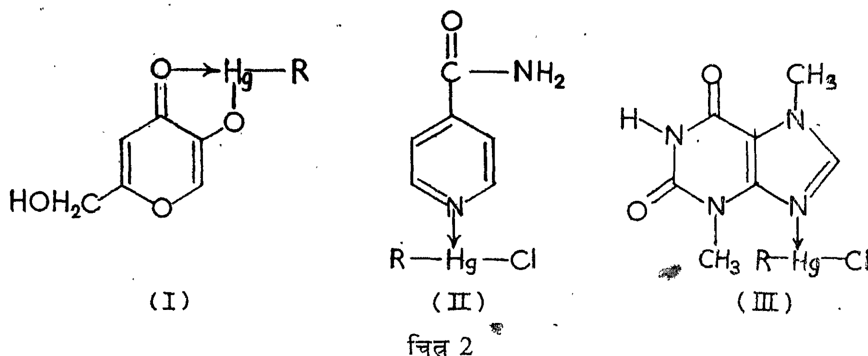
25 मिली० THF में RHgCl का 0.01 मोल विलयन बनाकर उसे 25 मिली० THF में बने थिओब्रोमीन के 0.01 मोल (1.80g) निलम्बन में मिला दिया। इस मिश्रण को सामान्य तापमान पर लगभग 3 घण्टे तक विलोडित किया गया तथा छान लिया। निस्यन्द को निर्वात् में वाष्पीकृत किया गया। इस प्रकार प्राप्त ठोस उत्पाद में 10 मिली० जल तथा 5 मिली० 1/M NaOH विलयन मिला दिया। इस प्रकार $KHgCl\ (L)^3$ प्रकार के अवक्षेप प्राप्त होते हैं। इसे जल से धोकर ऐसीटोन से पुनः क्रिस्टलित कर लेते हैं।

परिणाम तथा विवेचना

$RHgL^1$(I), $RHgCl\,L^2$(II) तथा $RHgClL^3$(III) प्रकार के अनेक कार्बामरकरी (II) संकुल उपर्युक्त विधि द्वारा बनाये जा चुके हैं, जहाँ (HL^1=कोजिक अम्ल, L^2=आइसोनिसिनेमाइड, L^3= थिओब्रोमीन: R=p—क्लोरोफेनिल (p—ClC_6H_4), p—ब्रोमोफेनिल tp—BrC_6H_4) हैं। उपर्युक्त संकुलों को निम्नलिखित सामान्य समीकरणों द्वारा बनाया गया,

1. $RHgCl + HL^1 \rightarrow RHgL^1 + HCl$
2. $RHgCl + L^2 \rightarrow RHgClL^2$
3. $RHgCl + L^3 \rightarrow RHgClL^3$

इन संकुलों के वैश्लेषिक मान तथा कुछ प्रमुख भौतिक स्थिरांकों के मान सारणी 1 में प्रस्तुत किये गये हैं। ये सभी संकुल ऐसीटोन, THF एवं DMSO में घुलनशील हैं जबकि बेन्जीन एवं हैलोजनीकृत हाइड्रोकार्बनों में आंशिक रूप से घुलनशील हैं। नाइट्रोबेन्जीन में इन संकुलों के 10^{-3}M विलयनों की मोलर चालकता 0.3 $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ पाई गई। इससे स्पष्ट होता है कि ये संकुल सहसंयोजक प्रकृति के हैं तथा विलयन में आयनिक प्रजातियाँ विद्यमान नहीं हैं।



चित्र 2

केट्रिटज्की तथा जॉन्स[10] के अनुसार कोजिक अम्ल में 1665 cm^{-1} पर अवशोषण ν(C=O) प्रतान आवृति को इंगित करता है। यह मान सामान्य कार्बोनिल प्रतान आवृति की तुलना में कुछ कम है। इसका कारण अंतराअणुक हाइड्रोजन आबन्धन तथा अनुनाद संरचना के फलस्वरूप C=O आबन्ध का दुर्बल होना है। संकुलों में यह$\sim$1610 cm^{-1} पर स्थानान्तरित हो जाता है। इससे ज्ञात होता है कि संकुलों में कार्बोनिक मूलक धातु आयन के साथ आबन्ध बनाता है। लीगैण्ड में ν(C=C) प्रतान आवृति 1580 cm^{-1} पर अवलोकित की गई जो कि संकुलों में लगभग 1560 cm^{-1} पर स्थानांतरित हो गई।[11]

कोजिक अम्ल में फिनॉलिक OH प्रतान[12] के कारण बैण्ड 3200 cm^{-1} पर जबकि δ(OH)[11] के कारण 1300 cm^{-1} पर प्राप्त होता है। ये बैण्ड जटिल यौगिकों के स्पेक्ट्रम में नहीं पाये जाते, जिससे ज्ञात होता है कि संकुलों में धातु-आक्सीजन आबन्ध बनते हैं।—CH_2OH मूलक का ν(OH)$\sim$3550 cm^{-1} पर अवलोकित किया गया। ν(Hg—O) प्रतान आवृति $\sim$430cm^{-1} पर अवलोकित की गई[13]। लीगैण्ड तथा संकुलों में C—O—C प्रतान आवृति[12] क्रमशः 1290 cm^{-1} तथा $\sim$1230 cm^{-1} पर पाई गई।

आइसोनिसिनेमाइड में तीन आबन्धन स्थान हैं-विषमचक्रीय नाइट्रोजन, ऐमीडो नाइट्रोजन तथा कार्बोनल ऑक्सीजन। यह लीगैण्ड इनमें से एक या एक से अधिक स्थानों से धातु आयन के साथ आबन्ध बना सकता है। आइसोनिसिनेमाइड तथा इसके संकुलों में कार्बोनिल प्रतान आवृत्ति$\sim$1680 cm^{-1} पर तथा ऐमीडो समूह के ν(N—H) की आवृति $\sim$3320 cm^{-1} पर देखी गई। इससे स्पष्ट होता है कि कार्बोनल ऑक्सीजन अथवा ऐमीडो नाइट्रोजन के साथ धातु के आबन्धन की सम्भावना नहीं है।

आइसोनिसिनेमाइड अणु में ν(C=C) प्रतान आवृति के कारण अवशोषण बैण्ड 1590 cm^{-1} पर तथा ν(C=N) प्रतान आवृति के कारण अवशोषण बैण्ड 1550 cm^{-1} पर प्राप्त होता है जो कि संकुल बनाने के प्रक्रम में क्रमशः $\sim$1620 तथा 1600 cm^{-1} पर स्थानांतरित हो जाता है।[14] इसके साथ-साथ लीगैण्ड के पिरीडीन चक्र के कारण 950, 605 तथा 405 cm^{-1} पर अवशोषण बैण्ड प्राप्त होते हैं जो संकुलों में क्रमशः$\sim$990, 635 तथा 430 cm^{-1} पर स्थानांतरित हो जाते हैं जिससे स्पष्ट होता है कि

सारणी 1

संकुलों के वैश्लेषिक आँकड़े तथा कुछ भौतिक स्थिरांक

जटिल यौगिक	गलनांक (°C)	प्राप्ति (%)	सामान्य सूत्र	चालकता आँकड़े Λ^a मोलरता $\times 10^{-3} = 0.3$	तत्वों की प्रतिशतता प्रेक्षित (परिकलित)			
					Hg	N	Cl	Br
$p-ClC_6H_4HgL^1$	140	67	$C_{12}H_9HgO_4Cl$	0.28	44.21 (44.26)	—	7.92 (7.83)	—
$p-BrC_6H_4HgL^1$	146	63	$C_{12}H_9HgO_4Br$	0.26	40.24 (40.30)	—	—	16.14 (16.08)
$p-ClC_6H_4HgCl(L^2)$	112	66	$C_{12}H_{10}HgN_2OCl_2$	0.28	42.76 (42.70)	5.85 (5.96)	15.18 (15.12)	—
$p-BrC_6H_4HgCl(L)^2$	115	65	$C_{12}H_{10}HgN_2OClBr$	0.24	39.08 (39.02)	5.38 (5.44)	6.98 (6.90)	15.61 (15.56)
$p-ClC_6H_4HgCl(L^3)$	111	61	$C_{13}H_{12}HgN_4O_2Cl_2$	0.26	38.11 (38.01)	10.52 (10.61)	13.53 (13.45)	—
$p-BrC_6H_4HgCl(L^3)$	110	64	$C_{13}H_{12}HgN_3O_2ClBr$	0.24	35.15 (35.05)	9.83 (9.79)	6.29 (6.20)	13.92 (13.98)

[a] $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ में

केवल पिरीडीन नाइट्रोजन तथा धातु आयन में आबन्धन होता है ।[15] ν(Hg—Cl) आवृति ~375 cm^{-1} पर प्रकट होती है ।

थिओब्रोमीन अणु में ν(C=O) प्रतान आवृति ~1660 cm^{-1} पर आती है जो संकुलों में भी इसी स्थान पर रहती है । इस आधार पर कहा जा सकता है कि यह अणु धातु आयन के साथ कार्बोनिल समूह से आबन्ध नहीं बनाता जबकि थिओब्रोमीन में ν(C=N) के कारण प्राप्त अवशोषण बैण्ड 1540 cm^{-1} से स्थानांतरित हो कर संकुलों से ~1520 cm^{-1} पर आ जाता है । इससे स्पष्ट होता है कि आबन्धन N—9 से ही होता है [16,17] ν(N—H) प्रतान आवृति~3100 cm^{-1} पर अवशोषित होती है ।

कोजिक अम्ल के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम से ज्ञात होता है कि कार्बोनिल मूलक के $\pi-\pi^*$ संक्रमण के कारण एक बैण्ड 255 nm (log ϵ 4.8) पर आता है । धातु के संकुल में यह बैण्ड 274nm(long ϵ 3.8) पर स्थानांतरित हो जाता है । इससे स्पष्ट होता है कि यह मूलक संकुल बनाता है ।

आइसोनिसिनेमाइड में एक बहुत ही तीव्र बैण्ड 256nm(long ϵ 7.1) पर आता है जो कार्बोनिल मूलक के $\pi-\pi^*$ अवशोषण के कारण होता है । संकुलों में इसका स्थानांतरण न्यून आवृति की ओर होता है जिस आधार पर कहा जा सकता है कि कार्बोनिल मूलक से आबन्धन सम्भन नहीं है ।

थिओब्रोमीन के UV स्पेक्ट्रम से ज्ञात होता है कि कार्बोनिल मूलक के $\pi-\pi^*$ संक्रमण के फलस्वरूप अवशोषण बैण्ड 280nm (long ϵ 7.5) पर प्रकट होता है जो संकुलों में 278nm पर प्रकट होता है क्योंकि इन मूल्यों में कोई विशेष अन्तर नहीं है अतः कहा जा सकता है कि यह मूलक जटिल यौगिकों में धातु आयन के साथ आबन्ध नहीं बनाता ।

विभिन्न संकुलों के ^{1}HMNR स्पेक्ट्रम d^6—DMSO में अभिलेखित किये गये । ^{1}HNMR स्पेक्ट्रम में, संकुलों में कोजिक अम्ल की उपस्थिति निम्नलिखित सिगनल से की गई :

δ2.57(S, 2H, C_2 पर CH_2), δ6.95 (S, 1H, H_3), δ8.06(S, 1H, H_6).

मुक्त कोजिक अमल में H_3 तथा H_6 के कारण सिगनल क्रमशः δ6.45 तथा δ7.80 पर प्राप्त हुए । इन आँकडों से स्पष्ट होता हैं कि संकुलों की संरचना में C_4 पर कार्बोनिल तथा C_5 पर हाइड्रॉक्सिल योगदान करते हैं ।

आइसोनिसिनेमाइड के संकुलों के ^{1}HNMR स्पेक्ट्रम का अध्ययन करने से δ के निम्नलिखित मान प्राप्त होते हैं :—

δ7.0—8.0 (m, 2H, $H_{3,5}$) तथा δ8.31—8.76 (m, 2H, $H_{2,6}$).

जबकि शुद्ध आइसोनिसिनेमाइड में बाद वाला सिगनल δ8.10—8.30 (m 2H) प्राप्त होता है । इस तथ्य से ज्ञात होता है कि धातु के संकुलों में चक्रीय नाइट्रोजन का योगदान है । C_6H_4(R—HgCl) समूह के कारण अनुनाद सिगनल तथा आइसोसिनेमाइड के $H_{3,5}$ सिगनल के अति व्यापन के फलस्वरूप δ7.0—8.0 परिसर में सिगनल प्राप्त होता है ।

संकुलों में थिओब्रोमीन की पहचान ^{1}HNMR स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित अनुनाद सिगनलों से होती है

δ3.36 (t, 3H, N_3 पर CH_3), δ3.90 (S, 3H, N_7 पर CH_3), δ8.05 (S, 1H, H_8) जबकि शुद्ध थिओब्रोमीन में बाद वाला सिगनल δ7.82 (S, 1H, H_8) पर प्राप्त होता है। इससे स्पष्ट है कि इस संकुल के बनने में N—9 का योगदान होता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक विश्वविद्यालय अनुदान आयोग, नई दिल्ली के आभारी हैं उन्होंने के० के० दहिया तथा एम० पी० सिंह को शिक्षावृत्ति प्रदान की।

निर्देश

1. जैनिंगस, एम० ए० तथा विलियमस, टी० आई०, Nature, 1945, **155**, 302.
2. कुक, ए० एच० तथा लैसे, एम० एस०, Nature, 1945, **155**, 790.
3. ग्रोलमैन, ए० तथा ग्रोलमैन, ई० एफ०, Pharmocology, Therapentics, सातवां संस्करण, ली० तथा फैबीजर, फिलेडैलफिया 1970.
4. गरीनर, टी० तथा गोल्ड, एच०, J. Pharmacol. Exp. Ther., 1955, **113**, **140**.
5. भाटिया, एस०, कौशिक, एन० के० तथा सोढ़ी, जी० एस०, J. Coerd. Chem., 1987, **16**, 311.
6. भाटिया, एस०, कौशिक, एन०के० तथा सोढ़ी, जी०एस०, *Z*. Natur forsch, 1988 **434**, 318.
7. भाटिया एस०, कौशिक एन० के० तथा सोढ़ी जी० एस०, J. Chem. Research.(S) 1987, 186 ; M 1987, 1519.
8. हन्के, एम० ई०, J. Am. Chem. Soc., 1923, **45**,, 1321.
9. फे, आर० सी०, तथा लोरी, एच० एन०, Inorg. Chem., 1967, **6**, 1512.
10. कैटरीजकी, ए० आर० तथा जोन्स, आर० ए०, Spectrochim Acta, 1961, **17**, 64.
11. अग्रवाल, आर० सी०, गुप्ता, एस० पी० तथा रस्तोगी, डी० के०, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, **6**, 208.
12. दत्त, एन० के० तथा शर्मा, यु० यु० एम०, J. Inorg. Nucl. Chem, 1975, **37**, 1801.
13. जीरार्ड, सी०, Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, 451.
14. आहुजा, आई० एस०, सिंह, आर० तथा राय, सी० सी०, Trans. Met. Chem. 1977, 2, 257.

15. सिंह, पी० पी०, सेठ, जे० एन० तथा खान, एस० ए०, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1975, **11**, 525.

16. कोलासियो-रोडरिग्युज, ई०, सालास-प्रीगरीन, जे०एम०, लो पेजगोन्जेलस, जे० डी० तथा वलैन्जु-एला कलाहारो, सी०, An. Quim. Ser. B., 1984, **80**, 49.

17. ग्रेसोन्येस्कु, डी० तथा मिहाकिया, आई०, Rev. R. Acad. Cienc. Eacties, Fis Nat. Madrid. 1970, 64, 1034.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) एवं Zn(II) के फ्यूमराइल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल (FTHA) तथा आइसोथैलायल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सामिक (ITHA) संकुलों का संश्लेषण एवं संरचनात्मक अध्ययन

(कु०)एन० आर० गांधी, एच० डी० जुनेजा

तथा

के० एन० मुंशी

रसायन विभाग, नागपुर विश्वविद्यालय, नागपुर

सारांश

इस शोध पत्र में डाइमेथिलफोरमामाइड (DMF) माध्यम में Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) एवं Zn(II) के लिगैंड से अभिक्रिया द्वारा संश्लेषित फ्यूमराइल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल (FTHA) और आइसोथैलायल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल (ITHA) के कुछ नए संकुलों का वर्णन किया गया है। सभी संकुल बहुलकी प्रकृति के प्रतीत होते हैं। प्रत्येक संकुल के तापीय स्थायित्व का विभेदी तापीय विश्लेषण (DTA) द्वारा अध्ययन किया गया है जबकि संरचना संबंधी निष्कर्ष तात्विक विश्लेषण, परावर्तन स्पेक्ट्रम, अवरक्त स्पेक्ट्रम एवं चुम्बकीय प्रवृत्ति के आधार पर निकाले गए।

Abstract

Synthcsis and structural studies of the complexes of Mn (II), Co II, Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with fumaryl-bis-N-m tolylhdroxamic acid and isophthaloyl-bis-N m-tolylhydroxamic acid. *By* Km. N. R. Gandhi, H. D. Juneja and K. N. Munshi, Chemistry Department, University of Nagpur, Nagpur.

Some new polymeric complexes of fumaryl-bis-M-m-tolylhydroxamic acid (FTHA) and isophthaloyl-bis-N-m-tolylhydroxamic actd (ITHA) have been synthesized by the reaction of ligands with Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) in

dimethylformamide medium. All the products were insoluble in most of organic solvents which indicates the polymeric nature of complexes.

Thermal stability of each complex was studied by DTA, whereas the tentative structure is proposed on the basis of elemental analysis, reflectance spectra, infrared spectra and magnetic susceptibility measurements, which suggest tetrahedral geometry for Mn (II) complexes, octahedral geometry for Co (II) and Ni (II) complexes and square planar geometry for Cu (II) complexes respectively.

फ्यूमराइल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल (FTHA) एवं आइसोथैलायल-बिस-N-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल (ITHA) का Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) तथा Zn(II) के संकुलों के संश्लेषण के लिए प्रयोग किया गया। इन संकुलों के तापीय स्थायित्व का अध्ययन किया गया और तात्विक विश्लेषण, परावर्तन स्पेक्ट्रम, अवरक्त स्पेक्ट्रम एवं चुम्बकीय गुणों के आधार पर उनका अभिलक्षणन किया गया।

प्रयोगात्मक

बिसN-m-टोलायलहाइड्रोक्सॉमिक अम्ल और संकुलों के संश्लेषण में प्रयुक्त सभी रसायन (प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में) विशुद्ध कोटि के थे। इन्हें मानक विधियों द्वारा आवश्यकतानुसार और अधिक परिष्कृत कर लिया गया। संकुलों के विभेदन थर्मोग्राम अभिलेखन में तापन दर 8°/मिनट रखी गई। लिगैंड तथा संकुलों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों का अंकन स्पेकोर्ड-75 अवरक्त स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी से न्यूजोल मल विधि द्वारा किया गया। इन संकुलों के परावर्तन स्पेक्ट्रमी का अभिलेखन एकलकिरणपुँज (Single beam) कार्ल जाइस VSU-Z-P स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी पर किया गया। इन उत्पादों की चुम्बकीय प्रवृत्तियों का मापन गुई विधि से किया गया।

परिणाम तथा विवेचना

लिगैंड एवं संकुलों की तैयारी : लिगैंड, शॉटन-बोमान अभिक्रिया पर आधारित प्रियदर्शनी एवं टंडन की विधि[1] से बनाए गए। ताजा क्रिस्टलित N-m-टोलायलहाइड्रोक्सीएमीन (0.25m), डाइएथिल ईथर (100 मि०ली०), सोडियम बाइकार्बोनेट (0.3m), तथा आसुत जल (30 मि० ली०) को 500 मि०ली० के बीकर में लिया गया और मिश्रण को 0°C अथवा और कम ताप तक ठंडा किया गया। उपर्युक्त मिश्रण में लगातार हिलाते हुए बूँद-बूँद करके फ्यूमराइल/आइसोथैलायल डाइक्लोराइड (0.1m) का डाइएथिलईथर (150 मि० ली०) विलयन (लगभग 150 मि० ली०) लगभग एक घंटे की अवधि में मिलाया गया। पृथक हुए उत्पाद को फिल्टर कर लिया गया। इसे इसमें उपस्थित अशुद्धियों से मुक्त करने के लिए भली-भाँति सोडियम कार्बोनेट के संतृप्त विलयन से धोया गया। उत्पाद का NMF-एथनॉल मिश्रण से क्रिस्टलीकरण किया गया। (गलनांक : FTHA, 174°C और ITHA, 146°C)। इन लिगैंडों के तात्विक विश्लेषण से प्राप्त आंकड़े निम्नलिखित हैं :

FTHA (प्राप्त : C, 66.00 ; H, 4.87 ; N, 8.30 ;

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ के लिए परिकलित : C, 66.30 ; H, 4.91 ; N, 8.59%)

ITHA (प्राप्त : C, 69.8 ; H, 5.56 ; N, 7.41 ; $C_{22}H_{20}O_4N_2$ के लिए परिकलित: C, 70.2 ; H, 5.32 : N, 7.45%).

संकुलों की तैयारी

लीगैंड (0.01 m), धातु ऐसीटेट (0.01 m), एथनॉल (75 मि० ली०) एवं DMF (25 मि० ली०) एक 250 मि० ली० के बीकर में लिए गए और विलयन को लगभग दो घंटे तक जल-ऊष्मक (Water bath) पर गर्म किया गया। इस प्रकार बने अविलेय उत्पाद को फिल्टर किया गया और DMF एवं एथनॉल से भली-भाँति तब तक धोया गया जब तक यह अप्रयुक्त अभिकर्मकों से मुक्त नहीं हो गया।

अक्रिस्टलीय चूर्ण के रूप में मिले संकुल लगभग सभी साधारण कार्बनिक विलायकों, जैसे क्लोरोफ़ार्म, बेन्जीन, ऐसीटोन, ऐथनॉल, DMF, साइक्लोहेक्सन, नाइट्रोबेन्जीन इत्यादि में अविलेय पाये गये। इससे इनकी बहुलक प्रकृति इंगित होती है।

इन संकुलों के संघटन की प्रस्तावना तात्विक विश्लेषण के आधार पर की गई जिसके परिणाम सारणी 1 में दिए गए हैं।

अवरक्त स्पेक्ट्रम

FTHA तथा ITHA में O–H तनन बैंड क्रमशः 3100 तथा 3110 cm^{-1} पर देखे गए। FTHA तथा ITHA में 1600 तथा 1605 cm^{-1} पर एक सघन बैंड की उपस्थिति कार्बोनाइल कंपन[2] के लिए निर्दिष्ट की जा सकती है। 920 cm^{-1} के पास मध्यम तीव्रता का बैंड N-O तनन कंपन को दर्शाता हैं।

संकुलों में O-H बैंड लुप्त हो जाता है। संकुलों में कार्बोनाइल बैंड कम आवृति की तरफ जाता हुआ पाया गया जो $C{=}O{\rightarrow}M$ समन्वय आबन्ध निर्माण की ओर इंगित करता है। N–O वैंड कुछ उच्चतर आवृति की ओर चला जाता है। इसकी तीव्रता भी काफी बढ़ जाती है।

परावर्तन स्पेक्ट्रम तथा चुम्बकीय आकलन

Mn(II)–FTHA संकुल में 27.77 kK के पास का बैंड ${}^6A_1{\rightarrow}{}^4E(D)$ उत्तेजन के लिए निर्दिष्ट किया जा सकता है तथा Mn(II)–ITHA संकुलों में 25.00 kK के पास प्रकट होने वाला बैंड ${}^6A_1{\rightarrow}{}^4E(G)$ संक्रमण के लिए। इन बैंडों की मध्यम तीव्रता तथा संकुलों के चुम्बकीय घूर्ण आँकड़े इन उत्पादों की चतुष्फलकीय ज्यामिति की पुष्टि करते हैं।

Co(II)–FTHA बहुलक में 25.64 kK पर प्रकट होने वाला सशक्त बैंड आवेश परिवर्तन के लिए निर्दिष्ट किया गया है जबकि Co(II)–ITHA संकुल में 21.27 kK पर दिखने वाला बैंड

सारणी 1

संकुलों का तात्विकविश्लेषण

संकुलों का प्रस्तावित संघटन	प्राप्त एवम् (परिकलित) % C	H	N	M
FTHA (L) संकुल				
$[(MnL)]_n$	57.10	4.18	7.40	14.85
	(57.06)	(4.20)	(7.32)	(14.64)
$[(CoL, 2H_2O)]_n$	52.01	3.70	6.71	14.10
	(52.42)	(3.88)	(6.79)	(14.24)
$[NiL, 2H_2O)]_n$	52.45	3.98	6.82	14.32
	(52.42)	(3.88)	(6.79)	(14.24)
$[(CuL)]_n$	55.25	4.30	7.20	16.58
	(55.74)	(4.13)	(7.22)	(16.39)
$[(ZnL)]_n$	55.75	4.36	7.25	16.49
	(55.47)	(4.11)	(7.19)	(16.79)
ITHA (L′) संकुल				
$[(MnL')]_n$	61.65	4.23	6.58	13.12
	(61.53)	(4.19)	(6.52)	(13.03)
$[(CoL', 2H_2O)]_n$	57.01	3.95	6.02	12.44
	(56.41)	(3.84)	(5.28)	(12.54)
$[(NilL', 2H_2O)]_n$	56.52	3.92	6.07	12.60
	(56.41)	(3.84)	(5.98)	(12.54)
$[(CuL')]_n$	61.05	4.25	6.48	14.62
	(60.41)	(4.18)	(6.40)	(14.56)
$[(ZnL')]_n$	61.00	4.12	6.50	14.90
	(60.13)	(4.10)	(6.37)	(14.89)

$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$[3] संक्रमण के कारण हो सकता है। Co(II) संकुलों के चुम्बकीय घूर्ण तथा परावर्तन स्पेक्ट्रम अष्टफलकीय ज्यामिति दर्शाते हैं।

Ni(II)—FTHA संकुल में 26.31 kK पर प्रकट होने वाला बैंड $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ संक्रमण के लिए निर्दिष्ट हो सकता है जबकि Ni(II)—ITHA बहुलक में 27.33 kK दिखने वाला बैंड $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ संक्रमण के कारण है। NI(II)—FTHA एवं ITHA संकुलों के चुम्बकीय घूर्ण आंकड़े उस परास में पाए गए जो अष्टफलकीय संकुलों के लिए साधारणतः विदित हैं।[4]

Cu(II) संकुलों में आवेश परिवर्तन बैंड स्पेक्ट्रा की उच्चतर आवृति की ओर जाते हुए देखे गए। इसके अतिरिक्त FTHA एवं ITHA सकुलों में दुर्बल बैंड भी क्रमशः 17.24 kK एवं 13.51 kK पर देखे गए जो $d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ संकमण के लिए निर्दिष्ट हैं। परावर्तन स्पेक्ट्रमी अध्ययन और चुम्बकीय आंकड़े Cu(II) संकुलों की वर्ग-समतली ज्यामिति दर्शाते हैं।[5]

सारणी 2

संकुलों का परावर्तन स्पेक्ट्रा, चुम्बकीय घूर्ण एवं अपघटन ताप

संकुल	अवशोषण बैंड	निर्दिष्टीकरण	चुम्बकीय घूर्ण	त्रिविम सममिति	अपघटन ताप
Mn (II)—FTHA	27.77	$^6A_1 \rightarrow ^4E(E)$	5.46	चतुष्फलकीय	280
Mn (II)—ITHA	25.00	$^6A_1 \rightarrow ^4E(G)$	5.44	,,	335
Co (II)—FTHA	25.64	C.T.	4.80	अष्टफलकीय	300
Co (1I)—ITHA	21.27	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	4.30	,,	345
Ni (II)—FTHA	26.31	$^3A_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(P)$	3.64	,,	340
Ni (II)—ITHA	21.73	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	3.26	,,	350
Cu (II)—FTHA	27.03	C.T.			
	17.24	$d_{xy}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2}-y^2$	1.89	वर्ग-समतली	300
Cu (II)—ITHA	22.73	C.T.			
	13.51	$d_{xy}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2}-y^2$	1.85	चतुष्फलकीय	360
Zn (II)—FTHA	—	—	—		300
Zn (II)—ITHA	—	—	—	,,	400

Zn(II) संकुल प्रतिचुम्बकीय हैं और तात्विक विश्लेषण के आधार पर इनकी चतुष्फलकीय प्रकृति प्रस्तावित की जाती है।

संकुलों के इलेक्ट्रानिक संक्रमण, चुम्बकीय घूर्ण आंकड़े तथा प्रस्ताविक ज्यामिति सारणी 2 में दिए गए हैं।

संकुलों का तापीय गुण

अपघटन ताप, अर्ध अपघटन वक्र विधि द्वारा निर्धारित किए गए। Mn(II)—FTHA एवं ITHA संकुलों के DTA एवं TGA वक्रों में 200°C तक भार में कोई भी हानि नहीं देखी गई जिससे योजित जल और समन्वयी जल की अनुपस्थिति प्रकट होती है। 200°C के बाद 400°C तक लगातार भार में हानि देखी गई। इसे DTA में तीव्र ऊष्माउन्मोची (exothem) के अधिक चौड़े ऊष्माउन्मोची में विलीन हो जाने से भी समर्थन मिलता है।

Co(II) और Ni(II) संकुल 140°C से 200°C तक भार में हानि दर्शाते हैं जो समन्वयी जल की हानि के कारण सम्भावित है। इसके पश्चात् 280°C तक भार में कोई भी हानि नहीं देखी गई जो स्थायी स्पीशीज् की उपस्थिति को इंगित करती है। 280°C—300°C से 600°C तक भार लगातार कम होता जाता है जिसके अन्त में स्थायी धातु आक्साइड बन जाते हैं।

Cu(II) एवं Zn(II)—FTHA तथा ITHA संकुलों का ताप भारात्मक विश्लेषण (TGA) 200°C ताप तक भार में कोई भी हानि नहीं दर्शाता जो योजित जल और समन्वयी जल की अनुपस्थिति का द्योतक है। बहुलक 260°C से 380°C तक विघटित होकर स्थायी धातु आक्साइड बनाते हैं।

निर्देश

1. प्रियदर्शनी, यू० तथा टंडन, एस० जी०, J. Chem. Engg. Data, 1967, **12** 143.

2. डायर, आर० जे०, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, 1978, 34.

3. लीवर, ए० बी० पी०, Inorganic Electronic Spectroscopy, 1968, 320.

4. लीवर, ए० बी० पी०, Inorganic Electronic Spectroscopy, 1968, 334.

5. फिगिस, बी० एन०, Introduction to Ligand Fields, 1967, 316.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

ऑक्सो वैनेडियम (IV) के साथ 4[(एथॉक्सी कार्बोनिल)] ऐमीनो) ऐन्टि-पायरीन से निर्मित संकुल यौगिकों का संश्लेषण एवं उनका अध्ययन

लक्ष्मण सिंह और प्रीतम सिंह

रसायन विभाग, एस० एस० वी० कॉलिज, हापुड़ (गाजियाबाद)

एवम्

महेश श्रीवास्तव, प्रवेश कुमार, श्रीमती पुनीत तथा सुनील कुमार गुप्ता

रसायन विभाग, लाजपतराय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, साहिबाबाद, गाजियाबाद

सारांश

अणु संरचना सूत्र $VOX_2nECAAPy$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NCS^-, NCSe^-, .5C_2O_4^-$ $n=1$; $X=ClO_4^-$, $n=2$) के VOX_2 और 4[(एथॉक्सी कार्बोनिल) ऐमीनों] ऐन्टिपायरीन से संकुल यौगिक बनाये गये तथा विश्लेषणात्मक, चालकता, अणुभार, चुम्बकीय आघूर्ण एवं अवरक्त स्पेक्ट्रम के आधार पर इन यौगिकों का अध्ययन किया गया। अवरक्त स्पेक्ट्रम के आधार पर यह पाया गया कि ECAAPy इन कीलेटों में द्विदन्ती लिगैंड की तरह कार्य करता है तथा उपसहसंयोजकता-बन्ध कार्बोनिल ऑक्सीजन परमाणु, पायराजोलोन एवं ऐमाइड समूह के माध्यम से सप्त सदस्यीय चक्रीय कीलेट यौगिक बनाते हैं।

Abstract

Synthesis and charaterization of complexes of oxovanadium (iv) with 4[(ethoxy carbonyl)—amino] antipyrine. *By* Lakshman Singh and Pitam Singh Departments of Chemistry, S. S. V. (P. G.) College, Hapur (Ghaziabad) and Mahesh Srivastava, Pravesh Kumar, Smt. Puneet and Sunil Kumar Gupta, Department of Chemistry, L. R. (P. G.) College, Sahibabad, Ghaziabad.

The complexes of general formula $VOX_2nECAAPy$ ($X=Cl^-$, Br^-, I^-, NO_3^-, NCS^-, $NCSe^-$, $\frac{1}{2}C_2O_4^{--}$, $n=1$; $X=ClO_4^-$, $n=2$) of oxovanadium (IV) with 4[(ethoxy carbonyl) amino] antipyrine (ECAAPy have been prepared and characteri-

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

ऑक्सो वैनेडियम (IV) के साथ 4[(एथॉक्सी कार्बोनिल)] ऐमीनो) ऐन्टि-पायरीन से निर्मित संकुल यौगिकों का संश्लेषण एवं उनका अध्ययन

लक्ष्मण सिंह और प्रीतम सिंह

रसायन विभाग, एस० एस० वी० कॉलिज, हापुड़ (गाजियाबाद)

एवम्

महेश श्रीवास्तव, प्रवेश कुमार, श्रीमती पुनीत तथा सुनील कुमार गुप्ता

रसायन विभाग, लाजपतराय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, साहिबाबाद, गाजियाबाद

सारांश

अणु संरचना सूत्र $VOX_2nECAAPy$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NCS^-, NCSe^-, .5C_2O_4^-$ $n=1$; $X=ClO_4^-$, $n=2$) के VOX_2 और 4[(एथॉक्सी कार्बोनिल) ऐमीनों] ऐन्टिपायरीन से संकुल यौगिक बनाये गये तथा विश्लेषणात्मक, चालकता, अणुभार, चुम्बकीय आघूर्ण एवं अवरक्त स्पेक्ट्रम के आधार पर इन यौगिकों का अध्ययन किया गया। अवरक्त स्पेक्ट्रम के आधार पर यह पाया गया कि ECAAPy इन कीलेटों में द्विदन्ती लिगैंड की तरह कार्य करता है तथा उपसहसंयोजकता-बन्ध कार्बोनिल ऑक्सीजन परमाणु, पायराजोलोन एवं ऐमाइड समूह के माध्यम से सप्त सदस्यीय चक्रीय कीलेट यौगिक बनाते हैं।

Abstract

Synthesis and charaterization of complexes of oxovanadium (iv) with 4[(ethoxy carbonyl)—amino] antipyrine. *By* Lakshman Singh and Pitam Singh Departments of Chemistry, S. S. V. (P. G.) College, Hapur (Ghaziabad) and Mahesh Srivastava, Pravesh Kumar, Smt. Puneet and Sunil Kumar Gupta, Department of Chemistry, L. R. (P. G.) College, Sahibabad, Ghaziabad.

The complexes of general formula $VOX_2nECAAPy$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$, NCS^-, $NCSe^-$, $\frac{1}{2}C_2O_4^{--}$, $n=1$; $X=ClO_4^-$, $n=2$) of oxovanadium (IV) with 4[(ethoxy carbonyl) amino] antipyrine (ECAAPy have been prepared and characteri-

zed on the basis of elemental analysis, electrical conductance, molecular weight determination, magnetic measurements and I. R. spectra. It has been shown that the ligand ECAAPy acts as bidentate in these complexes through oxygen atom of pyrazolone and amide groups, forming seven-membered ring.

धातु संकुल यौगिक पायराजोलोन के साथ जैसे ऐन्टिपायरीन तथा 4 ऐमीनों ऐन्टिपायरीन को लिगैन्ड की तरह प्रयोग करके विस्तृत रूप से बनाये एवं अध्ययन किये जा चुके है[1-3]। इन अध्ययनों में यह दर्शाया गया है कि विभिन्न धातुओं के साथ 4-ऐमीनों ऐन्टिपायरीन एकदन्तुर या द्विदन्तुर की तरह कार्य करता है।[4] अग्रवाल एवं उनके सहयोगियों ने 4[CN—ऐसीटाइल ऐमीनों) ऐन्टिपायरीन व 4[CN—बैनजोइल) ऐमीनों] ऐन्टिपायरीन के साथ विभिन्न धातुओं के संकुल यौगिक बनाये और उनका अध्ययन किया।[5] इसी कार्य के विस्तार-स्वरूप हमने 4[(एथॉक्सी कार्बोनिल)] ऐमीनों एन्टि-पायरीन (ECAAPy) के साथ ऑक्सोवैनेडियम (IV) के संकुल यौगिक बनाये एवं उनका अध्ययन किया है।

प्रयोगात्मक

ECAAPy लिगैन्ड को 4-ऐमीनो ऐन्टिपायरीन पर एथिल क्लोरोफॉर्मेट की प्रक्रिया द्वारा बनाया।

ल्यूस अम्लों को बनाने की विधियाँ पहले ही सूचित की जा चुकी हैं।[6] अतः उन्हीं विधियों के आधार पर हमने ल्यूस अम्लों को प्राप्त किया।

ऑक्सोवैनेडियम (IV) के लवणों तथा लिगैन्ड के ऐसीटोनिक विलयनों को आणविक अनुपात में मिलाकर सभी कीलेट यौगिकों को बनाया गया। प्रक्रिया मिश्रण को जल-उष्मक पर लगभग आधे घन्टे अधोवाह किया गया, तथा विलायक की अधिकता को आसवन द्वारा दूर किया गया। अवशेष में डाइ-एथिल ईथर मिलाया जिससे क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ मिला जिसको छान कर कई बार ऐसीटोन की कम मात्रा से धोया और अन्त में निर्वात ओवन में P_4O_{10} पर सुखाया गया। इन यौगिकों में V का आकलन V_2O_5 के रूप में किया गया तथा प्रस्तुत अध्ययन में वही भौतिक विधियाँ प्रयोग में लायी गयीं जो पहले से ही प्रयोग होती रही हैं।

परिणाम तथा विवेचना

विश्लेषणात्मक-आंकड़े (सारणी 1) यह दर्शाते हैं कि ऑक्सोवैनेडियम (IV) के कीलेट यौगिक $VOX_2.nECAAPy$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, NCS^-, .5C_2O_4^{--}, n=1, X=ClO_4^- \ n=2$) सूत्र रखते हैं।

सभी कीलेट यौगिक स्थायी तथा अनार्द्रताग्राही हैं। कीलेट यौगिक प्रायः सामान्य कार्बनिक विलायकों में घुलनशील हैं। नाइट्रोबैंजीन में विद्युतचालकता मापन यह दर्शाता है कि क्लोरो, ब्रोमो, आइडो, नाइट्रो, थायोसायनेटो, सेलेनो, सायनेटो, ऑक्सलेटो कीलेट यौगिक विद्युतअनपघट्य हैं जबकि

सारणी 1

आक्सो वैनेडियम (IV) के 4 [(एथॉक्सी कार्बोनिल) ऐमीनो] ऐन्टिपायरीन के साथ विश्लेषणात्मक विद्युतचालकता, अणुभार तथा चुम्बकीय आघूर्ण आंकडे

यौगिक	आकलन द्वारा प्राप्त (गणनात्मक)%				ऋण आयन	चालकता ओह्म$^{-1}$ से०मी०$^{-1}$ अणु$^{-1}$	नाइट्रोबैंजीन में औसत अणुभार एवं सूत्र भार	चुम्बकीय आघूर्ण μ eff CBM
$VOCl_2$. ECAAPy	12.42 (12.35)	40.70 (40.68)	4.14 (4.11)	10.20 (10.17)	17.22 (17.19)	3.6	408 (413)	1.68
$VOBr_2$. ECAAPy	10.22 (10.16)	33.50 (33.47)	3.36 (3.38)	8.42 (8.37)	31.92 (31.87)	4.4	496 (502)	1.72
VOI_2. ECAAPy	8.60 (8.56	28.20 (28.19)	2.88 (2.85)	7.10 (7.05)	42.68 (42.62)	5.4	592 (596)	1.76
$VO(NO_3)_2$. ECAAPy	10.98 (10.94)	36.08 (36.05)	3.69 (3.65)	9.08 (0.01)	......	4.6	460 (466)	1.78
$VO(NCS)_2$. ECAAPy	11.20 (11.14)	36.72 (36.68)	3.74 (3.71)	9.20 (9.17)	25.36 (25.33)	5.6	454 (458)	1.80
$VO(NCSE)_2$. ECAAPy	9.31 9.24)	30.48 (30.43)	3.10 (3.08)	7.64 (7.61)	38.10 (38.04)	5.2	548 (552)	1.79
VOC_2O_4. ECAAPy	11.94 (11.86)	39.09 (39.07)	4.01 (3.95	9.79 (9.77)	......	4.2	424 (430)	1.76
$VO(ClO_4)_2$. ECAAPy	6.32 (6.25)	41.22 (41.18)	10.22 (4.17)	10.32 (10.29)	24.42 (24.39)	52.4	258 (816)	1.73

परक्लोरेट 1:2 विद्युतअपघट्य हैं। नाइट्रोबैंजीन में इन संकुल यौगिकों के अणुभार हिमांक अवनमन विधि द्वारा ज्ञात किये तथा यह अणुभार मापन भी इन संकुल यौगिकों के उपर्युक्त विद्युतीय-आचरण की पुष्टि करता है।

कमरे के तापमान (30°C) पर इन यौगिकों का चुम्बकीय आघूर्ण 1.68—1.80 B.M पाया गया (सारणी 1) जो प्रति वैनेडियम परमाणु के एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के संगत है तथा इन संकुलों में

वैंनेडियम की संयोजकता चार है तथा इससे इस बात की भी पुष्टि होती है कि वैनेडियम में धातु-धातु बन्ध नहीं है।[7]

ECAAPy में तीन दाता केन्द्र हैं–पायराजोलोन ऑक्सिजन परमाणु, इमिनों नाइट्रोजन तथा ऐमाइड ऑक्सीजन परमाणु अतः यह एकदन्तुर, द्विदन्तुर एवं त्रिदन्तुर लिगैन्ड की तरह कार्य कर सकता है। इन संकुल यौगिकों का अवरक्त स्पेक्ट्रम 4000—200 सेमी०^{-1} क्षेत्र में अध्ययन किया गया। संगत अवरक्त (IR) आंकड़े (सारणी 2) में दिये गये हैं।

सारणी 2

आँक्सो बैनेडियम (IV) के 4 [(एथॉक्सी कार्बोनिल) ऐमीनों] ऐन्टिपायरीन के साथ यौगिकों की अवरक्त अवशोषण आवृत्तियाँ (सी० मी०^{-1})

यौगिक	ν(NH)	ν(C=O)	ऐमाइड बन्ध		ν(M=O)
ECAAPy	32005,3110m	16605,1630s	17205	560	....
$VOCl_2$ ECAAPy	3204s,3106m	16085,1592s	1682S	576m	408m
$VOBr_2$ ECAAPy	3206s,3104m	1605s1586m	1683s	580m	406m
VOI_2 ECAAPy	3212s,3098m	1610s———	1691s	581m	412m
$VO(NO_3)_2$ ECAAPy	3202s3102s	1514s1594m	1696s	576m	411m
$VO(NCS)_2$ ECAAPy	3211s3106s	1620s———	1684s	581m	416m
$VO(NCSE)_2$ ECAAPy	3203s3101s	1612s———	1692s	574m	414m
VOC_2O_4 ECAAPy	3205s3102m	1616s 1588m	1685s	582m	409m
$VOClO_4$2ECAAPy	3123s3104m	1609s 1592m	1697s	372m	419m

ECAAPy का अवरक्त स्पेक्ट्रम एन्टिपायरीन के समान है इसमें केवल $C_2H_5O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-$ समूह और जुड़ा हुआ है। ECAAPy तथा VO^{++} के कीलेट यौगिकों की व्याख्यायें मुख्यतः ऐन्टिपायरीन, 4 ऐमीनो-एन्टिपायरीन तथा समूह $C_2H_5O\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH-$ के स्पेक्ट्रम बैन्डो के आधार पर की गयी है[8]। स्वतन्त्र लिगैंड में पायराजोलोन समूह के (C=O) की आवृति क्षेत्र 1660—1630 से० मी०^{-1} में अवशोषित होती है। इन कीलेटों के अवरक्त (IR) स्पेक्ट्रम से यह पता चलता है कि क्षेत्र 1660—1630 से० मी०^{-1} में ऋणात्मक स्थान परिवर्तन हुआ जो इस बात का संकेत है कि उपसह-बन्धता

C=O समूह के ऑक्सीजन परमाणु के माध्यम से हुआ।[9] N—H फैलाव क्षेत्र 3200 से० मी०$^{-1}$ —3±10 सेमी$^{-1}$ में होता है जो स्वतन्त्र लिगैन्ड तथा संकुल यौगिक बनने के बाद भी अप्रभावित रहता है और इस बात की पुष्टि करता है कि ऐमीनो समूह के नाइट्रोजन के माध्यम से कोई बन्धता नहीं है। इससे भी अधिक ऐमाइड बैन्डों के C=O फैलाव (amide—I) एवं तल का बाहरी झुकाव (out of Plane bending) ऐमाइड (VI) का भी उपयोग यह जानने के लिए किया गया है कि बन्धता O—परमाणु या N—परमाणुओं में से किसके माध्यम से है। ऐमाइड—I बैन्ड की आवृति में कमी आई तथा बैंड—(VI) की आवृति में वृद्धि हुई जो यह सिद्ध करती है कि बन्धन ऐमाइड समूह में ऑक्सीजन परमाणु के माध्यम से हुआ है।

उपर्युक्त सभी तथ्यों को ध्यान में रखकर हम यह कह सकते हैं कि ECAAPy द्विदन्तुर लिगैन्ड है तथा इसमें बन्धता पायराजोलोन और ऐमाइड समूहों के कार्बोनिल ऑक्सीजन के माध्यम से होती है तथा सात सदस्यीय रिंग बनती है। क्षेत्र 980-930 से० मी० में V—O द्विबन्ध की आवृति इन यौगिकों में अवशोषित होती है।

सुदूर अवरक्त के अध्ययन से पता चलता है कि वैनेडियम तथा हैलोजन परमाणु बन्ध 400 —370 से० मी०$^{-1}$ पर हैं। इसके अतिरिक्त वैनेडियम-लिगैन्ड बन्ध क्षेत्र 450-400 से० मी०$^{-1}$ में अवशोषित होता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

हम विश्वविद्यालय अनुदान आयोग एवं वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान परिषद की वित्तीय सहायता के लिए आभारी हैं।

निर्देश

1. सावन्त, वी० वी०, रामामूर्ति, पी० तथा पटेल सी० सी०, 'जे० लेस कामन मेटल्स' 1970, **22**, 479.
2. पोथरन, सी०, जोसफ, पी० टी० तथा प्रभाकरण, सी० पी०, 'इन्डियन जे० केमिस्ट्री', 1976 **14** ए, 134.
3. डिक, जे०, वैक्लोगलू, आर० तथा म्यूरर, ए० 'शिव० रयूम० चिम' 1967, **12**, 607.
4. जोशी, डी० पी० तथा लाल, कीमती, 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसाइटी' 1964, **46**, 477.
5. अग्रवाल, आर० के०, कौशिक, एस०डी० तथा रावत, एच०के० 'प्रोसिडिंग आफ नेशनल एकेडेमी साइंसेस इन्डिया' 1986, **56A**.
6. पटेल, सी०सी० तथा सहयोगी 'इन्डियन जर्न० केमिस्ट्री', 1973, **11A**, 1300, 1965, **3A**, 486.

7. सेल्विन, जे०, 'कैमिस्ट्री रिव्यू 1965, **65**, 153.

8. अग्रवाल, आर० के० तथा सिंह, जी०, 'सिन्थेटिक रिएक्ट० इन ऑर्गेनिक मैटल आर्गेनिक कैमिस्ट्री, 1986, **16**, 1183.

9. अग्रवाल, आर० के० तथा रावत, एच० के० 'अरिएन्टल जे०कैम' 1988, **4**, 12.

10. श्रीवास्तव, टी० एन०, बाखरू, एन० तथा अग्रवाल, आर० के० 'जर्न इन ऑर्गेनिक न्यूक्लिअर केमिस्ट्री,' 1981, **43**, 402.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

मैंग्नीज (II), कोबाल्ट (II), निकिल (II) तथा कापर (II) के संकुल यौगिकों का अध्ययन

सतनाम एस० अरोरा तथा जी० सी० सक्सेना

रसायन विभाग, आर० बी० एस० कालेज, आगरा

सारांश

मैंग्नीज (II), कोबाल्ट (II), निकिल (II) तथा कॉपर (II) के संकुल यौगिक बनाये गये जिनमें शिफ बेस 2-फ्यूराइल ग्लाइ आग्जल-1'-इमीनो बेंजीन था। इनका सामान्य सूत्र $[M(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$ था। इन संकुल यौगिकों का अध्ययन तत्वों के मात्रात्मक आकलन, चुम्बकीय आघूर्ण, अधिशोषण वर्णक्रम तथा अवरक्त लाल वर्णक्रम के आधार पर किया गया। अधिशोषण वर्णक्रम तथा चुम्बकीय आघूर्ण के आंकड़ों के आधार पर इसकी रचना विकृत अष्टफलकीय बताई गयी। अधिशोषण वर्णक्रम के संक्रमणों का उपयोग करके बहुत से संलग्नी क्षेत्र गुणांकों की गणना की गयी।

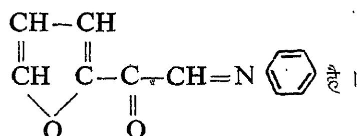
Abstract

Studies on Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with Schiff bases. *By* Satnam S. Arora and G. C. Saxena, Department of Chemistry, R. B.S. College, Agra.

Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of Schiff base derived from 2-furylglyoxal and aniline have been synthesized and characterized on the basis of elemental analysis, magnetic measurements, electronic and infrared spectral studies. The complexes possess the general formula on the basis of analysis $[M(L)_2 Cl_2]$ where M=Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II), L=2-furylglyoxal-1'-imino benzene. A distorted octahedral geometries have been suggested for all these complexes on the basis of magnetic and electronic spectra. Various ligand field parameters have also been calculated using electronic spectral bands.

संकुल यौगिकों पर अनेक शोधपत्र प्रकाशित हो चुके हैं जिनमें शिफ बेस हेट्रोसाइक्लिक ग्लाइ-आक्सैलिक ऐल्डीहाइड तथा ऐरोमेटिक ऐमीन की सहायता से संश्लेषित किया जाता है[1-2]

इसी श्रृंखला में हमने मैंग्नीज (II), कोबाल्ट (II), निकिल (II) तथा कॉपर (II) के संकुल यौगिकों का संश्लेषण तथा अध्ययन किया जिसमें शिफ बेस



प्रयोगात्मक

शिफ बेस का बनाना

2-ऐसीटाइल फ्यूरान[3] तथा 2-फ्यूराइल ग्लाइआक्सल[4] ज्ञात विधि से बनाया गया । 2-फ्यूराइल ग्लाइआक्सल तथा ऐनीलिन के विलयन को 1:1 के अनुपात में लेकर जलउष्मक पर 4 घन्टे के लिये संघनित किया गया। शिफ बेस 2-फ्यूराइल ग्लाइआक्सल 1′-इमीनो बेन्जीन के क्रिस्टल अभिक्रिया मिश्रण को रात्रि भर रखने के बाद प्राप्त होते हैं । इन्हें छानकर, धोकर सुखा लेते हैं । गलनांक 60° सेन्टीग्रेड ।

संकुल यौगिकों का बनाना

चारों धातुओं के संकुल यौगिक समान विधि से बनाये जाते हैं । मैंग्नीज के संकुल यौगिक को उदाहरण के रूप में लेने पर—

मैंग्नीज क्लोराइड टेट्राहाइड्रेट (1.0 ग्राम, 5 मिली अणु) तथा शिफ बेस, (2 ग्राम, 10 मिली अणु) के ऐल्कोहलीय विलियनों के मिश्रण को 4 घन्टे पश्चवाहित करने तथा अभिक्रिया मिश्रण को रात्रि भर रखने के बाद कत्थई रंग के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं जिन्हें छानकर, धोकर, सुखाकर अलग कर लेते हैं । गलनांक 192° सेन्टीग्रेड ।

भौतिक परिमाण

चुम्बकीय आघूर्ण की माप गौय तुला पर कमरे के ताप पर की गयी । संलग्नी शिफ बेस तथा सभी संकुल यौगिकों का अवरक्त लाल वर्णक्रम क्षेत्र 4,000 से 2,00 सेमी$^{-1}$ में पोटेशियम ब्रोमाइड प्लेट बनाकर परकिन-एलमर ग्रेटिंग स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी-577 पर किया गया । अधिशोषण वर्णक्रम ऐसीटोन तथा डाइमेथिल फार्मामाइड में स्पेक्ट्रोनिक-20 डी पर किया गया ।

धातु क्लोराइड तथा शिफ बेस के मध्य होने वाली अभिक्रिया को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है ।



$$2C_{12}H_9NO_2+MCl_2 \rightarrow [M(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$$

जहाँ M-मैंग्नीज (II), कोबाल्ट (II), निकिल (II), तथा कॉपर (II) हैं ।

वैश्लेषिक परिणाम सभी संकुल यौगिकों के लिये धातु तथा संलग्नी शिफ बेस का अनुपात 1:2 व्यक्त करते हैं (सारणी 1)। यह संकुल यौगिक ऐल्कोहल, क्लोरोफार्म तथा ईथर आदि में अविलेय तथा डाइमेथिल फार्मामाइड और डाइमेथिल सल्फोक्साइड में विलेय है।

चुम्बकीय गुण

चुम्बकीय आंकड़ों की सहायता से चुम्बकीय आघूर्ण का मान ज्ञात किया गया जिनके मान सारणी 1 में दिये गये हैं। इन संकुल यौगिकों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण का मान भी प्रदर्शित किया गया जो केवल चक्रण मुक्त धातु आयन के चुम्बकीय आघूर्ण से थोड़ा उच्च था। चुम्बकीय आघूर्ण का यह मान धातु आयन के चारों ओर विकृत अष्टफलकीय वातावरण[5–7] को प्रदर्शित करता है।

अवरक्त लाल वर्णक्रम

शिफ बेस का अवरक्त लाल वर्णक्रम देखने से ज्ञात होता है कि दो शीर्ष 1690 सेमी$^{-1}$ तथा 1660 सेली$^{-1}$ पर $\nu C=O$ तथा $\nu CH=N$[8] के संगत प्राप्त होते हैं जो संकुल यौगिकों में $\sim$ 30 सेमी$^{-1}$ तथा $\sim$ 60 सेमी$^{-1}$ नीचे की ओर सरक जाते हैं। इनसे ज्ञात होता है कि कार्बोनाइल आक्सीजन तथा ऐजोमिथाइन नाइट्रोन बन्ध[9–10] बनाने में प्रयुक्त होती है। तीन नयी पट्टिकायें[11–12] 560 से 530 सेमी$^{-1}$, 465-445 सेमी$^{-1}$ तथा 375-265 सेमी$^{-1}$ पर ν_{M-N}, ν_{M-O} तथा ν_{M-Cl} बन्धों को दर्शाती हैं (सारणी 2)।

अधिशोषण वर्णक्रम

संकुल मैंग्नीज (II) का विलयन में अधिशोषण वर्णक्रम बहुत सी क्षीण तीव्रताओं की पट्टिकाओं को प्रदर्शित करता है। मैंग्नीज का विन्यास d^5 होता है। अतः समान प्रकार का ऊर्जा स्तर आरेख प्रयोग किया जा सकता है। चाहे धातु आयन चतुष्फलकीय वातावरण से घिरा हो या अष्टफलकीय वातावरण से। मामान्यतः राका गुणांकों के पदों में चार अलग-अलग पट्टिकायें प्राप्त होती हैं जिनको ऊर्जा के पदों में निम्न संक्रमणों[13] के रूप में व्यक्त किया जा सकता है—

$$^6A_1g \rightarrow {}^4T_1g(^4G), (10B+5C)$$

$$^6A_1g \rightarrow {}^4A_1g(^4G)\ (10B+5C)$$

$$^6A_1g \rightarrow {}^4Eg(^4D)\quad (17B+5C)$$

$$^6A_1g \rightarrow {}^4T_1g(^4P)\quad (7B+7C)$$

संक्रमण $^6A_1g \rightarrow {}^4T_1g(^4P)$ के संगत पट्टिका यन्त्र की सीमा के कारण प्राप्त नहीं होती। चूंकि दो संक्रमण $^6A_1g \rightarrow 4Eg(^4D)$ तथा $^6A_1g \rightarrow {}^4Eg, {}^4A_1g(^4G)$ जिनकी उर्जा क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन पर निर्भर नहीं करती, केवल राका गुणांकों[14–15] पर निर्भर करती है। F_2 तथा F_4 का मान राका के अन्तर इलेक्ट्रानिक प्रतिकर्षण गुणांकों (B तथा C) की सहायता से ज्ञात किया गया। विस्थानीकरण

सारणी 1

संकुल यौगिकों के विश्लेषात्मक तथा भौतिक आंकडे

संकुल यौगिक	रंग	गलनांक °C	विश्लेषण प्राप्त/परिकलित धातु	कार्बन	हाइड्रजन	नाइट्रोजन	क्लोरीन	288°K पर μप्रभावकारी B. M.
$[Mn(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	कत्थई	192°	9.90/ 110.491	54.90/ 154.961	3.20/ 13.431	5.19/ 15.341	12.88/ 813.551	5.94
$[Co(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	कत्थई	237°	10.88/ 111.171	54.20/ 154.541	3.28/ 13.401	5.11/ 15.301	13.07/ 1[3.441	4.62 14.041
$[Ni(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	हल्का हरा	217°	10.08/ 111.121	54.10/ 154.471	3.48/ 13.411	5.21/ 15.301	13.20/ 113.451	3.18 13.161
$[Cu(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	गहरा कत्थई	228°	11.71/ 111.921	53.81/ 154.881	3.17/ 13.381	5.09/ 15.251	13.43/ 13.331	1.94 11.921

सारणी 2

शिफ बेस तथा संकुल यौगिकों की महत्वपूर्ण अवरक्त लाल पट्टिकायें

संकुल यौगिक	^{v}C=0	^{v}CH=N	^{v}M—N	^{v}M—O	^{v}M—Cl
$C_{12}H_9NO_2$	1690	1660	—	—	—
$[Mn(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	1675	1640	540	460	265
$[Co(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	1660	1630	550	465	270
$[Ni(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	1665	1600	560	445	272
$[Cu(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	1670	1635	530	460	275

सारणी 3

मेंग्नीज (II) तथा कापर (II) के संकुल यौगिकों की प्रायोगिक संक्रमण ऊर्जायें, उनका निरूपण तथा संलग्नी क्षेत्र गुणांक

सकुल यौगिक	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g(4D)$	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g, 4A_{1g}(4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4\pi_g (4G)$	B	C	F_2	F_4	Dq		f	hx	
$[Mn(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$	26667	23529	19048	448.3	3809	992.5	108.8	493	.52	.58	6.86	110
		पट्टिका स्थिति			Dq		CFSE			f		
$[Cu(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$		15384 वृहत			1538.4		110.76			.64		

सारणी 4

कोबाल्ट (II) तथा निकिल (II) के संकुल यौगिकों की प्राप्त तथा परिकलित संक्रमण ऊर्जायें तथा संलग्नी क्षेत्र गुणांक

$[Co(C_{42}H_9NO_2)_2Cl_2]$

गणना की विधि	ν_1	ν_2	ν_3	B_{35}	10Dq	$\delta\nu$	β_{35}	$(\nu_2-\nu_2)$	ν_2/ν_2	$\delta\nu(\%)$
प्रायोगिक	11428	16000	20000	—	—	—	—	—	—	—
परिकलित										
a.	fitted	fitted	24671	—672	4572	—	—	—	—	—
b.	fitted	28965	fitted	823	15201	12965	.85	—	—	44.76
c.	7448	fitted	fitted	911	8555	—3980	.94	8552	2.14	53.43
d.	7448	16000	20000	844	8552	—	.87	—	—	—

$[Ni(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$

प्रायोगिक	ν_1	ν_2	ν_3	B_{35}	$\delta\nu$	β_{25}	$-\lambda$	(ν_2/ν_1)	$\nu_3/\nu_1)$	f	C.F.S.E. किलो जूल/अणु
परिकलित	10555	17543	27777	—	—	—	—	1.66	2.63	1.20	150.85
a.	10Dq	fitted	31571	1169	+3794	1.08	—	—	—	—	—
b.	10Dq	16940	fitted	876	— 603	.81	227.8	—	—	—	—
c.	10Dq	17046	28272	916	— 495	.85		—	—	—	—
d.	10Dq	16738	26971	809	— 805	.75		—	—	—	—

बढ़ने के साथ-साथ β का मान एक से कम हो जाता है । 'hx' का घटता मान तथा 'f' का बढ़ता मान, संकुल यौगिकों में बनने में सहसंयोजक बन्ध की प्रकृति का कम होना प्रदर्शित करता है (सारणी –3) ।

कोबाल्ट (II) तीन d–d पट्टिकाओं को क्षेत्र 11428, 1600, तथा 20,000 सेमी$^{-1}$ पर प्रदर्शित करता है जो $^4T_1g(F)\rightarrow{}^4T2g(F)$ (ν_1), $^4T_1g(F)\rightarrow{}^4A2g(F)$ (ν_2) तथा $^4T_1g(F)\rightarrow{}^4T2g(P)$ (ν_3) संक्रमणों के संगत है । संक्रमणों ν_1,ν_2 तथा ν_3 का मान ई० कोनिग[16] के सूत्र की सहायता से ज्ञात किया गया । कोबाल्ट (II) के लिये संलग्नी क्षेत्र गुणांक B तथा संलग्नी क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (10Dq)[17] का मान भी ज्ञात किया । कोबाल्ट (II) में प्रयोग की गयी चार विभिन्न विधियों में तृतीय विधि सबसे उपयुक्त पायी गयी । $\frac{\nu_1 \text{ प्राप्त}}{\nu_1 \text{ परिकलित}}$ का मान कोबाल्ट (II) में 2.14 पाया गया जो कि कोबाल्ट की अष्टफलकीय रचना को प्रदर्शित करता है । संलग्नी क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (10Dq) का मान भी ν_2 (प्राप्त)-ν_1 (परिकलित) द्वारा प्राप्त मान के पक्ष में था । β_{35} का मान क्षेत्र .94—.85 के अन्तर्गत पाया गया जो संकुल यौगिक में आंशिक सह संयोजक बन्ध को प्रदर्शित करता है (सारणी 4) ।

संकुल यौगिक $[Ni(C_{12}H_9NO_2)_2Cl_2]$ का अधिशोषण वर्णक्रम भी तीन d–d संक्रमणों को क्षेत्र 10526, 17543 तथा 27777 सेमी$^{-1}$ में प्रदर्शित करता है जो निकिल आयन के चारों ओर विकृत अष्टफलकीय रचना को प्रदर्शित करते हैं । प्राप्त होने वाली तीन संक्रमण क्रमशः $^3A2g\rightarrow{}^3T2g(F)$ (ν_1), $^3A2g\rightarrow{}^3T_1g(F)$ (ν_2), तथा $^3A2g\rightarrow{}^3T_1g(p)$ (ν_3) होती है । दुर्बल क्षेत्र अभिधारणा के अनुसार प्रथम पट्टिका ν_1 का मान 10Dq के तुल्य होता है जबकि द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण आपस में विन्यास आकर्षण के कारण मिल जाते हैं और इनका मान निम्न सूत्र द्वारा दिया जाता है ।

$$\nu_{2\cdot3}=\tfrac{1}{2}(15B+30Dq)\pm[(15B-10Dq)^2+12B.10Dq]^{1/2}$$

निकिल (II) आयन के लिये अन्तर इलेक्ट्रानिक प्रतिकर्षण गुणांक का मान विभिन्न विधियों[19] द्वारा ज्ञात किया गया । अधिशोषण वर्णक्रम के आंकड़ों का प्रयोग करके 10Dq.β_{35} तथा λ का मान ज्ञात किया गया ।

सममिति अष्टफलकीय d^8 संकुल यौगिकों के लिये उत्तेजित अवस्था $T_{ig}(P)$ तथा $T_{1g}(F)$ के मध्य विन्यास आकर्षण ν_2/ν_1 का मान 1·80 होना चाहिये जो 1·66 (कम)[20] है । ν_2/ν_1 का मान संकुल की विकृत अष्टफलकीय ज्यामिति के पक्ष में है । β_{35} का मान संकुल में आंशिक सहसंयोजक बन्ध को प्रदर्शित करता है तथा क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा का मान यह प्रदर्शित करता है कि संकुल में चुम्बकीय आघूर्ण है । चुम्बकीय आघूर्ण का प्राप्त मान अधिशोषण वर्णक्रम द्वारा ज्ञात किये गये चुम्बकीय आघूर्ण के मान के समतुल्य है (सारणी 4) ।

कॉपर (II) का विन्यास d^9 होता है । कॉपर (II) का विलयन में अधिशोषण वर्णक्रम ज्ञात करते समय एक बृहत्त पट्टिका क्षेत्र 15,384 सेमी$^{-1}$ पर प्राप्त होती है । संकुल का वृहत अधिशोषण जान टैलर विकृति के कारण होता है । अतः कापर धातु का आयन विकृत अष्टफलकी संरचना[21[प्रदर्शित

करता है। कॉपर (II) के संकुल के लिये 10Dq क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा तथा 'f' के मान ज्ञात किये गये। 'f' का कम मान सहसंयोजक बंध के बढ़ते गुण को प्रदर्शित करता है।

निर्देश

1. हसन, एम० के०, इस्माइल, एम० आई०, तथा खलील, जेड० एच०, 'करेन्ट साइन्स', 1980, **49**, **935**.
2. शुक्ला, पी० आर०, तथा टकरू, आर०, 'जर्न इन्डियन केमि० सोसा०' 1980, **57**, 252.
3. हर्टफ, डी० एच० तथा कौसक, ए० एल, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०' 1946, **68**, 2639.
4. किपनिस, एल०, तथा ओर्नफल्ट जे०, वही, 1948, **70**, 3648.
5. फिगीज, बी० एन०, तथा लुइस, जे०, 'प्रोग० इनओर्ग० केम०' 1964, **6**, 197.
6. गिल, एन० एस० तथा नायहोल्स, आर० एस०, 'जर्न० केमि० सोसा०,' 1959 **37**.
7. साइमन, ओ० तथा ग्रे० एच० बी०, 'इनओर्ग० केम०' 1974, **13**, 1158.
8. कोवाविक, जे० ई०, 'स्पेक्ट्रो कीम ऐक्टा' 1967, **23**, 183.
9. फ्रीडमैन एच० एच०, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०' 1961, **83**, 2900.
10. सावन्त, वी० वी०, कृष्णन, जे० जी० तथा पटेल, सी० सी०, 'इनओर्ग, केम०' 1970 **9** 748.
11. फरेरो, जे०आर०, "लो फ्रीक्वेन्सी वाइब्रेसन आफ इनआर्गेनिक एवं कोर्डिनेशन कम्पाउन्ड" प्लीनम, न्यूयोर्क (1971)
12. नाकामोटो के०, "इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रा आफ इनओर्गेनिक एण्ड कोर्डिनेशन कम्पाउन्ड" विले इन्टर साइंस, न्यूयार्क (1970)
13. हेडिट, एल० जे०, कोस्टर, टी० जी० तथा जोन्सन ऐ० एम०, 'जर्न० अमे० केमि० सोसा०' 1958, **80**, 6471.
14. ओलबी, एस०, तथा हैरी, बी० पी० 'इनओर्ग० केम०' 1974, **13**, 1185.
15. प्रीती, सी०, तथा तोशी, जी० 'आस्ट्रे० जेन० केमि०' **1976**, **29**, 543.
16. कोनिग, ई०, 'इनओर्ग० केम० **1971**', **10**, 2632, 'जे० इनओर्ग० न्यूक्लि० केम०' 1972, **34**, 1173.

·71. **वर्मा, एच० एस०, पाल, ए०, सक्सेना, आर० सी०, तथा कटियार ए०, के० 'जर्न० इन्डियन केमि० सोसा०, 1983, 60, 84.**

18. पटेल, एन० ऐ०, शाह, जे० आर० तथा पटेल, आर० पी० 'इन्डियन जर्न० केमि०' 1980, **19**, 236.

19. कोनिग, ई० "स्ट्रक्चर एण्ड बोन्डिग (बर्लिन) 1971 **9**, 175.

20. लीवर, ए० वी० पी०, 'एड० केम० सर० ए० सी० एस० पब्लि०' **1966**, **62**, 435.

21. प्रोक्टर, आई०एम०, हथवे एच०जे० तथा निकोलिस पी०,'जर्न० केमि० सोसा०' 1986, 1678.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32, No. 2, 1989

थोरियम (IV) के 1, 1-डाइफिनाइल हाइड्रेजोन के साथ जटिल यौगिकों का संश्लेषण एवं अध्ययन

राम कुमार अग्रवाल

रसायन विभाग, लाजपत राय स्नातकोत्तर महाविद्यालय

साहिबाबाद (गाजियाबाद)

सारांश

ThX_4 (X=Cl, Br, I, NCS तथा NO_3) के एथिल ऐल्कोहल में विलयन तथा 1, 1-डाईफेनिल हाइड्रेजीन (Ph_2N-NH_2) की प्रक्रिया से $ThX_4.2Ph_2N-NH_2$ जटिल यौगिकों का ठोस अवस्था में निर्माण होता है। इन जटिल यौगिकों का तत्व विश्लेषण, अवरक्त स्पेक्ट्रम तथा डी० टी० ए० द्वारा अध्ययन किया गया। थोरियम (IV) की सह-संयोजकता संख्या 8 अथवा 12 है जो ऋणायन की उपस्थिति पर निर्भर करती है। ये जटिल यौगिक पोलिमेरिक स्वभाव के हैं।

Abstract

Synthesis and characterization of the complexes of the (IV) with I, I-diphenyl hydrazine. *By* Ram Kumar Agarwal, Department of Chemistry, L.R.C.P.G. College, Sahibabad.

ThX_2. 2 Ph_2. N-NH_2 complexes in solid state were obtained by dissolving Th X_4 (X=cl^-, Br^-, I^-, NCS^- and NO_3^-) in ethyl alcohol and treating with 1, 1-diphenyl hydrazine solution. These complexes were characterized on the basis of elemental analysis, I.R. spectra and D.T.A. The coordination number of Th (IV) is eight or twelve depending upon the nature of anions. These complexes seem to be polymeric.

पिछले वर्षों में हाइड्रेजीन तथा उसके अन्य यौगिकों की विभिन्न धातुओं के साथ विभिन्न प्रकार के जटिल यौगिकों का निर्माण हुआ है।[1–3] हमने भी विभिन्न प्रकार की आक्सी धातुयें जैसे ZrO^{++}, VO^{++} तथा UO_2^{++} एवं लैन्थानाइड धातुओं के साथ हाइड्रेजीन तथा उसके यौगिकों की

प्रक्रिया द्वारा जटिल यौगिकों का अध्ययन किया है।[4, 5] प्रस्तुत शोध पत्र में हमने थोरियम (IV) के विभिन्न लवणों, जैसे हैलाइड, नाइट्रेट तथा थायोसाइनेट के एथिल ऐल्कोहल के विलयन के साथ 1, 1-डाईफेनिल हाइड्रेजीन (PhżN.NHz) की प्रक्रिया द्वारा कुछ जटिल यौगिकों का संश्लेषण किया है और विभिन्न विधियों द्वारा उनकी संरचना का अध्ययन किया है।

प्रयोगात्मक

रसायन पदार्थ

थोरियम (IV) नाइट्रेट बी० डी० एच० कं० से प्राप्त किया गया तथा थोरियम हैलाइड और थायोसाइनेट पटेल एवं उसके सहयोगियों द्वारा प्रयुक्त विधि से प्रयोगशाला में ही तैयार किये गये। 1, 1-डाईफेनिल हाइड्रेजीन फ्लूका कम्पनी से क्रय किया गया।

संश्लेषण की विधि

थोरियम के लवण (0.01 मि० मो०) शुष्क एथिल ऐल्कोहल में घोले गये तथा 1, 1—डाई फेनिल हाइड्रेजीन (0.03 मि० मो०) के साथ चुम्बकीय उपकरण पर लगभग एक घण्टा हिलाये गये, जिसके परिणामस्वरूप एक ठोस जटिल पदार्थ प्राप्त हुआ। इस जटिल पदार्थ को छानकर ऐल्कोहल तथा ईथर से धोया गया एवं निर्वात डेसीकेटर में रखकर सुखाया गया।

विश्लेषण

जटिल यौगिकों में थोरियम की मात्रा थोरियम आक्साइड (ThO_2) के रूप में ज्ञात की गई। हैलाइड की मात्रा वोल्हार्ड की विधि से निकाली गई। थायोसाइनेट के लिये सर्वप्रथम जटिल यौगिक को ब्रोमीन जल के साथ आक्सीकृत करके सल्फेट में परिवर्तित किया गया, फिर बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित किया गया। नाइट्रोजन की प्रतिशत मात्रा जेल्डाब विधि से प्रयोगशाला में ही अनुमापित की गई।

परिणाम तथा विवेचना

जटिल यौगिकों के तत्वों की मात्रा के आधार पर इनका अणु सूत्र $ThX_4.2(Ph_2N-NH_2)$ (जहाँ X=Cl, Br, I, NO_3 अथवा NCS है) निर्धारित किया गया। सभी जटिल यौगिक कमरे के ताप (लगभग 30° से०) पर स्थिर हैं, लेकिन आइडो जटिल यौगिक धीरे-धीरे अपघटित होकर एक चिपचिपा पदार्थ बनाता है। इसमें से बैंगनी रंग की आयोडीन गैस निकलती रहती है। सभी जटिल यौगिक सामान्य कार्बनिक विलायकों में अघुलनशील हैं। इनमें जल की अनुपस्थिति पायी गई।

अवरक्त स्पेक्ट्रम

1, 1-डाईफेनिल हाइड्रेजीन के जटिल यौगिकों का सारणी 1 में आंशिक अवरक्त स्पेक्ट्रम डैटा ही प्रस्तुत किया गया है। 3000 से० मी०$^{-1}$ क्षेत्र में अवरक्त स्पेक्ट्रम के दो बैंण्ड़ दिखाई पड़ते हैं। इनसे NH_2 समूह की उपस्थिति प्रदर्शित होती है। लेकिन बैंड जटिल यौगिकों में कुछ क्षीण हो जाते हैं।

क्योंकि सहसंयोजक यौगिकों के निर्माण के समय नाइट्रोजन में उपस्थित इलेक्ट्रान को थोरियम धातु ग्रहण कर लेता है। लगभग 1600 से० मी०$^{-1}$ पर देखा जाने वाला बैंड $\delta(NH_2)$ के कारण है। इन जटिल यौगिकों में 1, 1—डाईफेनिल हाइड्रेजीन एकदन्तुर या द्विदन्तुर है इसको निश्चित कर पाना कुछ कठिन है। परन्तु पिछले अध्ययनों में[6, 7] (N—N) बन्धन की दोलन आवृत्ति से यह निश्चित किया गया है कि Ph_2N-NH_2 एकदन्तुर है अथवा द्विदन्तुर। अगर दोलन आवृति लगभग 930 से० मी०$^{-1}$ पर है तब यह एक दन्तुर है परन्तु 970 से० मी०$^{-1}$ पर दोलन आवृति है तब यह द्विदन्तुर के रूप में है। सारणी 1 अवलोकन से यह पता चलता है कि प्रस्तुत जटिल यौगिकों में 1, 1—डाईफेनिल हाइड्रेजीन कीलेट बना रहा है। लेकिन जटिल यौगिकों की अघुलनशीलता तथा उच्च ताप पर स्थायी रहने का गुण यह प्रदर्शित करता है कि इन जटिल यौगिक पोलीमेरिक नेटवर्क स्वभाव के हैं, जिनमें 1, 1—डाईफेनिलह हाइड्रेजीन सेतु के रूप में जुड़ा हुआ है। ν(Th—N) लगभग 450--400 से० मी०$^{-1}$ पर प्रदर्शित किये गये हैं।

सारणी 1

1, 1— डाई फेनिल हाइड्रेज़ीन के साथ थोरियम (IV) के जटिल यौगिकों का आंशिक अवरक्त स्पैक्ट्रम डेटा (से० मी०$^{-1}$).

जटिल यौगिक	ν (NH_2)	δ (N-H)	ν (N-N)	ν (Th-N)
$Th(Ph_2N\text{-}NH_2)_2\ Cl_4$	3380s, 3130s	1610m	970w	420w
$Th(Ph_2N\text{-}NH_2)_2\ Br_4$	3370s, 3210s	1600m	980w	410w
$Th(Ph_2N\text{-}NH_2)_2\ I_4$	3300s, 3190s	1605m	990w	310w
$Th(Ph_2N\text{-}NH_2)_2(NO_3)_4$	3335s, 3170s	1595m	992w	414w
$Th(Ph_2N\text{-}NH_2)_2(NCS)_4$	3320s, 3190s	1610s	985w	410m

हैलाइड यौगिकों से ν(Th—Cl) एवं ν(Th—Br) की दोलन आवृति क्रमशः 270 से० मी०$^{-1}$ तथा 220 से० मी०$^{-1}$ पर निर्देशित है। नाइट्रेट यौगिक में 1360 से० मी०$^{-1}$ पर होने वाले बन्धन की अनुपस्थिति यह प्रदर्शित करती है कि नाइट्रेट समूह सहसंयोजक है। इसके अतिरिक्त दो बन्धन, जो कि 1510 तथा 1285 से० मी०$^{-1}$ पर प्रदर्शित हैं, यह स्पष्ट करते हैं कि नाइट्रेट के चारों समूह सहसंयोजक की परिधि में ही हैं। इनके द्विदन्तुर होने की पुष्टि 1510(ν_4), 1285(ν_1), 1035(ν_2), 810(ν_6) तथा 725 (ν_3/ν_5) से० मी०$^{-1}$ की उपस्थिति से होती है। [8-9], थोरियम (IV) थायोसाइनेट के जटिल यौगिक में ν(C—N) लगभग 2060 से० मी०$^{-1}$ पर दिखाई देता है। इस दोलन आवृति से हम यह स्पष्ट कर सकते हैं कि थायोसाइनेट समूह थोरियम (IV) से नाइट्रोजन अथवा सल्फर से जुड़ा हुआ है। इस बन्धन की तीव्रता से यह स्पष्ट है कि इस यौगिक में थोरियम (IV) नाइट्रोजन से जुड़ा

हुआ है । ν(C—S) तथा δ(NCS) की दोलन आवृति क्रमशः 830 से० मी०$^{-1}$ तथा 465 से० मी०$^{-1}$ नाइट्रोजन बन्धन की पुष्टि करते हैं ।[10]

डी० टी० ए० अध्ययन

अथावले तथा सहयोगियों[11] ने हाइड्रेजीन के जटिल यौगिकों का अध्ययन उच्चताप का प्रभाव जानने के लिए किया । प्रस्तुत जटिल यौगिकों का भी उच्च तापीय अध्ययन डी० टी० ए० द्वारा किया गया है । ये सभी जटिल यौगिक 250°—300° पर विघटित हो जाते हैं । यह परिवर्तन उष्मा-क्षेपी है । इस दशा में सभी लीगैंड वाष्पीकृत हो जाते हैं, इसके पश्चात् और गर्म करने पर लगभग 630° पर यह थोरियम (IV) ऑक्साइड (ThO_2) पदार्थ बनाते हैं ।

इस अध्ययन से यह निष्कर्ष निकलता है कि प्रस्तुत जटिल यौगिक पोलिमेरिक स्वभाव के हैं तथा इन योगिकों में थोरियम (IV) की सह-संयोजकता 8 अथवा 12 है ।

कृतज्ञता ज्ञापन

मैं इस कार्य के लिये लाजपत राय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, साहिबाबाद के प्राचार्य डा० गणेश दत्त शर्मा का आभारी हूँ ।

निर्देश

1. दिलवर्थ, जे० आर०, 'कॉर्डिनेशन केमेस्ट्री रिव्यू' 1976, **21** 129.
2. ऑडरिथ, एल० एफ० तथा ओग, बी०ए० 'दी केमेस्ट्री आफ् हाइड्रेजीन,' विले न्युय,र्क 1951.
3. अकबर, अली एम० तथा लिविंग स्टोन, एस० ई० 'कॉर्डिनेशन केमेस्ट्री रिव्यू' 1974 **13**,101.
4. श्रीवास्तव, ए० के०, जैन, पी० सी० तथा अग्रवाल, आर० के० 'ट्रांजिशन मैटल केमेस्ट्री' 1982, **7**, 44.
5. अग्रवाल, आर० के०, शर्मा, एम० बी० एल० तथा श्रीवास्तव, ए० के० 'एक्टा किम० (हेगेरिका)' 1986, **122**, 277.
6. जिगेरा, पी० ए० तथा लियु, टी० डी० 'जर्नल आफ् केमिकेल फिजिक्स' 1952, **20**, 136.
7. निकोल्स, डी०, रोले, एम० तथा स्विनडैल्स 'जर्न, केमि० सोसा०' 1966, 980.
8. एडिसन, सी०सी० तथा लोगन, एन०, 'एडवांस इनआर्गेनिक केमेस्ट्री तथा रेडियोकेमेस्ट्री' 1964, **6**, 95.
9. हैस्टर, आर० डब्लू० तथा ग्रासमैन, डब्लू 'एल० इनआर्गेनिक केमेस्ट्री' 1966 **5** 1308.
10. बर्मिस्टर, जे० एल० 'कॉर्डिनेशन कैमेस्ट्री रिव्यु,' 1966, **1**, 205 1968 **3**, 225
11. अथावले, वी० टी० तथा पद्मानिभघर, सी० एस०, 'जर्न इनऑरगे० न्युक्लि० कैमे०', 1967 **29**, 1003.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

डी० सी० ए० एच० क्यू० (DCAHQ) के साथ द्विसंयोजी आयनों के संकरों के उष्मीय तथा संरचनात्मक अध्ययन

कमल चतुर्वेदी, श्रीधर मुंशी तथा कु० मनोरमा गोयल
रसायन विभाग, होलकर विज्ञान महाविद्यालय, इन्दौर (म० प्र०)

सारांश

प्रस्तुत पत्र में हमने डी० सी० ए० एच० क्यू० (DCAHQ) के द्विसंयोजी धातुओं (जैसे Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} तथा Mn^{2+}) के साथ संकरों का संश्लेषण, तात्विक विश्लेषण, अवरक्त (IR), चुम्बकीय प्रवृत्ति; परावर्तन (Reflectance) स्पेक्ट्रा तथा तापीय विघटन का अध्ययन किया है।

Abstract

Structural and thermal analysis of DCAHQ-bivalent metal complexes. *By* Kamal K. Chaturvedi, S. D. Munshi and Km. M. Goyal, Department of Chemistry, Holkar Science College, Indore.

Cu (II), Ni (I), Co (II) and Mn (II) complexes of 7-dicyclohexylaminemethyl-8-hydroxyquinoline (DCAHQ) have been synthesised. The stoichiometry and geometry of the complexes were predicted from elemental analysis, i.r., magnetic susceptibility and reflectance spectra studies. T. G. and D. T. A. studies of the complexes confirmed that the decomposition occurred in three steps while metal oxide was the end product. The thermal stability sequence for the complexes can be given as Cu (II), Ni (ii) Co (II), Mn (II) which is in accordance with the covalency sequence for the M-O bond.

मानिक क्षारक उनके औषधीय, कर्कार्बुदस्थैतिक (Carcinostatic) तथा प्रतिजैवाण्विक (Antibactrial) क्रियाशीलता के लिए स्थापित हैं[1–15]। मानिक संकरों के धात्विक संकरों की ओर अनुसंधानकर्ताओं का ध्यान बहुत कम गया है। इसके पूर्व हम[6–7] Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} और Mn^{2+} के साथ 7-डाइ साइक्लो हेक्जाइलमीनो मेथिल-8-हाइड्राक्सीक्वीनोलीन (डी० सी० ए० एच० क्यू० DCAHQ) के संकरों का संश्लेषण तथा संभवन स्थिरांक (विलयन तंत्र) सूचित कर चुके हैं।

प्रयोगात्मक

सामग्री तथा संश्लेषण विधि

सभी प्रयुक्त रसायन एनेलार अथवा रासायनिक रूप से शुद्ध स्तर के लिए गए। संकर निर्माण हेतु कॉपर ऐसीटेट को डाइऑक्सेन में जबकि अन्य धातुओं के ऐसीटेटों को 50 प्रतिशत (आयतनी) डाइऑक्सेन में विलेय किया गया। लिगैन्ड का विलयन भी डाइऑक्सेन में तैयार किया गया। 1:2 मोलर अनुपात में (आयतनी) धात्विक विलयन धीरे-धीरे हिलाते हुए लिगैन्ड विलयन में मिलाया गया। इस प्रकार से प्राप्त अवक्षेप को चूषण फिल्टर करके अभिकर्मक मुक्त धोवन किया, सुखाया तथा उसका विश्लेषण किया गया।

तात्विक विश्लेषण

कार्बन और हाइड्रोजन का आकलन दहन बिधि से किया गया। नाइट्रोजन का विश्लेषण संशोधित जेलडाल विधि[8] द्वारा किया गया। संकरों के धातु अंश परंपरागत विधियों द्वारा ज्ञात किए गए।[9]

अवरक्त स्पेक्ट्रा (IR)

अवरक्त स्पेक्ट्रा पर्किन एल्मर स्पेक्ट्रोफोटोमीटर मॉडल 337 पर 4000-400 से० मी०$^{-1}$ के मध्य तथा एस० पी० 2000 इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रोफोटोमीटर पर 600 से 200 सेमी०$^{-1}$ पर KBr पेलेट में प्राप्त किए गए।

चुम्बकीय प्रवृत्ति मापन

इस हेतु गॉय तुला का उपयोग किया गया[10]।

परावर्तन स्पेक्ट्रा

विसरित परावर्तनी स्पेक्ट्रा, ठोस अवस्था में MgO का उपयोग करते हुए क्षेत्र में प्राप्त किया गया।

तापीय भारात्मक विश्लेषण

इस हेतु 1000° से० ताप तथा 6° से० प्रति मिनिट ताप वृद्धि गति के उपकरण का उपयोग किया गया। हस्त अवकलन द्वारा DTG वक्र प्राप्त किए गए।

परिणाम तथा विवेचना

स्टाइकियोमापन तथा संकरों की संरचना

सारणी 1 के विश्लेषणात्मक आँकड़े स्टॉइकियोमापन ML_2 प्रदर्शित करते हैं। यहाँ M=Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} तथा Mn^{2+} है तथा L डस० सी० ए० एच० क्यू का एनायन है। सारणी 2 के अवरक्त

सारणी 1

DCAHQ संकरों के वैश्लेषिक आंकड़े

संकर	रंग	धातु का प्राप्त % (परिकलित)	प्राप्त C% (परिकलित)	%H प्राप्त (परिकलित)	%N प्राप्त (परिकलित)
Cu—DCAHQ	हरा	8.56	71.52	7.91	3.75
		(8.62)	(71.58)	(7.86)	(3.80)
Ni—DCAHQ	हरित पीला	8.07	72.10	7.88	3.88
		(8.01)	(72.08)	(7.92)	(3.82)
Co—DCAHQ	पीला भूरा	8.96	72.08	7.96	3.80
		(8.04)	(72.03)	(7.91)	(3.82)
Mn—DCAHQ	भूरा	7.58	72.35	7.90	3.90
		(7.54)	(72.43)	(7.96)	(3.84)

सारणी 2

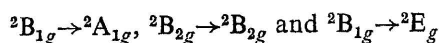
DCAHQ एवं धातु संकरों की विशष्ट अवरक्त आवृत्तियां

DCAHQ	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Mn (II)	निर्दिष्टियां
3600—3620 m.b.	—	—	—	—	O—H
1606 (m)	1585 (m)	1590 (m)	1585 (m)	1580 (m)	C=N
1410 (m)	—	—	—	—	G—H
1325 (S)	1315 (s)	1320 (m)	1315 (m)	1320 (m)	C—N
1085 (S)	1115 (s)	1110 (s)	1115 (s)	1115 (m)	C—O—M
—	545 (m)	540 (m)	545 (m)	545 (m)	M—O
—	495 (s)	490 (s)	495 (s)	495 (s)	M—N
—	350 (m)	355 (w)	350 (m)	355 (m)	M—N

(IR) के आँकड़े प्रदर्शित करते हैं कि 3600-3200 सेमी०$^{-1}$ पर डी० सी० ए० एच० क्यू० हेतु स्पेक्ट्रम से एक चौड़ी पट्टी (बैंड) प्राप्त होती है। इसका कारण है —OH समूह के कारण अंतराण्विक हाइड्रोजन

बंध। किन्तु यह पट्टी सभी संकरों में अनुपस्थित है। यह फीनॉलिक ऑक्सीजन के संकरण के साथ फीनॉलिक —OH के हाइड्रोजन के विप्रोटॉनन की ओर इंगित करता है। 1605 सेमी$^{-1}$ पर C═N की पट्टी तथा 1324 सेमी$^{-1}$ पर C═N की पट्टी जो डी० सी० ए० एच०क्यू० में दिखाई दी, संकरण के कारण कम आवृत्ति की ओर स्थानांतरित हुई। यह प्रदर्शित करता है कि दोनों नाइट्रोजन परमाणु सहसंयोजन (Coordination) में भाग ले रहे हैं। 1085 सेमी$^{-1}$ पर दिखाई देने वाला C—O कंपन, लिगैन्ड में संकरण के फलस्वरूप उच्च आवृत्ति की ओर गमन करता है। यह M—O—C तंत्र के बंध के कारण हो सकता है[12]। 545 और 340 सेमी०$^{-1}$ पर संकरों में धातु लिगैन्ड बंध क्रमशः M—O, M—N तथा M—N कंपनों के कारण हो सकते हैं।

सारणी 3 में दिए गए परिणाम प्रदर्शित करते हैं कि Cu^{2+} संकरों के लिए प्रेक्षित प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण 1.73-2.13 BM के मध्य होता है। ये मान एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति दर्शाते हैं। केवल चुम्बकीय मापन द्वारा Cu^{2+} संकरों का संरचनात्मक चरित्र बतलाना सदा संभव नहीं है। परावर्तनी स्पेक्ट्रा बतलाते हैं कि प्रत्येक प्रकरण में तीन विभिन्न संक्रमण पट्टियाँ दिखाई देती हैं—ये 10000-15000 सेमी$^{-1}$ क्षेत्र में



$${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g},\ {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{2g} \text{ and } {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$$

में अवरोही ऊर्जा क्रम के संक्रमण में होते हैं। $10D_q$ मान 11428 सेमी$^{-1}$ क्षेत्र में होते हैं। इन तथ्यों

सारणी 3

DCAHQ एवं संकरों के चुंबकीय आघूर्ण तथा परावर्तनी स्पेक्ट्रमी आँकड़े

संकर	प्रभावी (B.M.)	बैंडों की स्थिति (cm^{-1})	निर्दिष्टियां	10 Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	
Cu—DCAHQ	1.73	10752	${}^2B_{1g}$—${}^2A_{1g}$	11764	—	—
		11764	${}^2B_{1g}$—${}^2B_{2g}$			
		14925	${}^2B_{2g}$—${}^2E_g$			
Ni—DCAHQ	3.09	13071	${}^3A_{2g}$—${}^3T_{1g}$ (F)	7890	825	0.76
		22988	${}^3A_{2g}$—${}^3T_{1g}$ (P)			
Co—DCAHQ	4.91	16666	${}^4T_{1g}$ (F)—${}^4A_{2g}$ (F)	8860	848	0.87
		19417	${}_4T_{1g}$ (F)—${}^4T_{1g}$ (P)			
Mn—DCAHQ	6.06	17880	${}^6A_{1g}$ (S)—${}^4T_{1g}$ (G)	—	—	—
		21220	${}^6A_{1g}$ (S)—${}^4T_{2g}$ (G)			
		24875	${}^6A_{1g}$ (S)—${}^4A_{1n}$, ${}^4E_g$ (G)			
		27970	${}^6A_{1g}$ (S)—${}^4T_{2g}$ (D)			

का समग्र प्रभाव Cu^{2+} संकरों के लिए विकृत चतुष्कोणीय, अष्टफलीय ज्यामिति की ओर इंगित करता है।

Ni^{2+} संकरों के चुम्बकीय आघूर्ण 3.09-3.13 बी० एम० क्षेत्र में होते हैं। यह अयुग्मित इलेक्ट्रानों की उपस्थित की ओर इंगित करता है। ये मान अष्टफलीय Ni^{2+} संकरों के लिए प्रतिरूपी हैं। परावर्तन स्पेक्ट्रा बतलाते हैं कि ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ संक्रमण उपकरणीय सीमा के कारण नहीं देखे जा सके। 12000-14000 तथा 22000-24000 सेमी$^{-1}$ क्षेत्र में दो पट्टियाँ V_2 और V_3 पाई गई। पट्टियाँ क्रमशः ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ तथा ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ संक्रमण के संगत हैं।

Co^{2+} संकरों का चुम्बकीय आघूर्ण 4.73 से 4.91 बी० एम० क्षेत्र में पाया गया। यह तीन अयुग्मित इलेक्ट्रानों की उपस्थिति तथा उच्च कक्षकीय योग की ओर इंगित करता है। यह उच्च चक्रण अष्टफलकीय संकरों की चारित्रिक विशेषता है। परावर्तन स्पेक्ट्रा बतलाते हैं कि क्षेत्र 16000-17000 तथा 18000-20000 सेमी०$^{-1}$ में दो पट्टियाँ (V_2 और V_3) प्राप्त होती हैं। ये क्रमशः ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ तथा ${}^4T_{1g}(I) \rightarrow {}_1T_{1g}(F)$ संक्रमण की ओर इंगित करती हैं।

Ni^{2+} संकरों के लिए D_q और राका पेरामीटर B के मानों की गणना समीकरण 1 और 2 का उपयोग करते हुए की गई। साथ ही Co^{2+} संकरों के लिए क्रमशः समीकरण 3 और 4 का उपयोग किया गया[13,14] समीकरण 5 का उपयोग करते हुए Ni^2 तथा Co^{2+} संकरों के नेफेलॉक्सेटिक अनुपाती की गणना की गई।

$$340\ D_q^2 - 18(V_2+V_3)D_q + V_2V_3 = 0 \tag{1}$$

$$\beta = \frac{V_3+V_2-30D_q}{15} \tag{2}$$

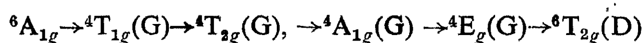
$$340\ D_q^2 + 18(V_3-2V_2)D_q + V_2^2 - V_2V_3 = 0 \tag{3}$$

$$\beta = \frac{B\ (\text{सेमी}^{-1})\ \text{संकरों के लिए}}{B_0\ (\text{सेमी}^{-1})\ \text{गैसीय आयन के लिए}} \tag{5}$$

$10D_q$, B तथा B.M. के मान सारणी 3 में दिए गए हैं। Ni^{2+} संकरों के लिए के मान 0.76 पाए गए। Co^{2+} की संकरों के लिए ये मान क्रमशः 0.81 और 0.87 की सीमा में पाए गए। ये मान एक से कम हैं। चुम्बकीय आघूर्ण मान लोगैन्ड क्षेत्र अवशोषण पट्टिकाओं की स्थिति तथा स्पेक्ट्रल आंकड़े Ni^{2+} तथा Co^{2}_{+} आयनों के चारों ओर अष्टफलकीय ज्यामिति की ओर इंगित करते हैं।(13-15)

Mn^{2+} संकरों का चुम्बकीय आघूर्ण 6.00 से 6.10 बी० एम० क्षेत्र में पाया गया। यह पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति की ओर इंगित करता है। यह मान उच्च चक्रण अष्टफलीय Mn^{2+} संकरों का प्रतिरूप है। परावर्तन स्पेक्ट्रा 17740-17680, 21200-21220, 24810-24875 तथा 27905-27970 के क्षेत्रों में पट्टियाँ प्रदर्शित करता है।

ये पट्टियाँ क्रमशः



$$^{6}A_{1g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}(G) \rightarrow {}^{4}T_{2g}(G), \rightarrow {}^{4}A_{1g}(G) \rightarrow {}^{4}E_{g}(G) \rightarrow {}^{6}T_{2g}(D)$$

सारणी 4

DCAHQ एवं संकरों का तापीय अपघटन

संकर	अपघटन अवस्था	ताप परास °C	शेष उत्पाद	% भार हानि प्राप्त	% भार हानि परिकलित
Cu—DCAHQ	I	60-240	$(C_{10}H_7NO)_2R$ Cu	24.70	24.40
$(C_{10}H_7NOR)_2Cu$	II	अस्पष्ट	—	—	—
	III	360-420	CuO	89.49	89.21
Ni—DCAHQ	I	60-200	$(C_{10}H_7NO)_2R$ Ni	25.35	24.56
	II	अस्पष्ट	—	—	—
	III	220-380	NiO	89.59	89.83
Co—DCAHQ	I	60-200	$(C_{10}H_7NO_2)R$ Co	25.82	24.55
$(C_{10}H_7NHR)_2Co$	II	अस्पष्ट	—	—	—
	III	220-380	CoO	88.53	89.78
Mn—DCAHQ	I	60-180	$(C_{10}H_7NO_2)R$ Mn	25.93	24.69
$(C_{10}H_7NOR)_3Mn$	II	अस्पष्ट	—	—	—
	III	200-380	MnO	89.01	90.26

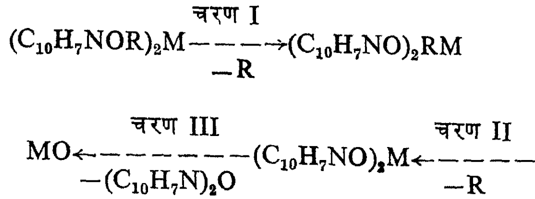
संक्रमणों के कारण हो सकती हैं। इन सभी तथ्यों का समग्र प्रभाव Mn^{2+} संकरों के लिए अष्ट-फलीय ज्यामिति बतलाता है।

$$*\beta = \frac{V_3 - 2V_2 + 30D_q}{15} \qquad (4)$$

तापीय विघटन

सारणी में दर्शाये गए परिणाम बतलाते हैं कि सभी संकरों के तापीय विघटन समान हैं तथा तीन चरणों में होते हैं। प्रथम चरण I लगभग 60° से० पर प्रारंभ होता है। जल के अणु की कमी हो सकती है परन्तु चूंकि डी० सी० ए० एच० क्यू के लिए भार हानि $C_{12}H_{22}N$ के एक अणु के संगत होती है अतः यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि संकरों में जल अणु अनुपस्थित है। डी० सी०ए० एच० क्यू० संकरों में इस चरण के तुरंत बाद चरणIII के संगत तीव्र विघटन होता है। यह अंतिम

आॅर्ग्रेनिक मोइटी के भार के संगत भार में हानि प्रदर्शित करता है तया अंत में धातु आॅक्साइड (MO) शेष रहता है। सामान्य रूप में संकरों का तापीय अपघटन निम्नानुसार प्रदर्शित किया जा सकता है।



$$(C_{10}H_7NOR)_2M \xrightarrow[-R]{\text{चरण I}} (C_{10}H_7NO)_2RM$$

$$MO \xleftarrow[-(C_{10}H_7N)_2O]{\text{चरण III}} (C_{10}H_7NO)_2M \xleftarrow[-R]{\text{चरण II}}$$

यहाँ $R = C_{12}H_{22}N$, M = द्विसंयोजी Cu, Ni, Co, Mn डी० सी० ए० एच० क्यू० ।

संकरों की चारित्रिक विशेषताएँ

1. **डी० सी० ए० एच० क्यू**

संकर 60° से० तक स्थायी है। चरण I के अनुसार ताप सीमा 60-240° तक अर्थात् $C_{12}H_{22}N$ के संगत भार हानि होती है। चरण II में संकर का तीव्र विघटन होता है अतः विभेद करना संभव नहीं है। चरण III के अनुसार ताप सीमा 260-420° से० में शेष अणुओं का तापीय विघटन होता है तथा 420° से० पर अंतिम उत्पाद के रूप में धातु आॅक्साइड CuO प्राप्त होता है।

2. Ni-**डी० सी० ए० एच० क्यू० (तापीय भार विश्लेषण)**

टी० जी० वक्र बतलाता है कि इस संकर का तापीय विघटन 60-380° से० की सीमा में होता है। प्रथम चरण 60-200° की सीमा में होता है। यह इंगित करता है R अर्थात् $C_{12}H_{22}N$ के संगत भार हानि होती है। चरण II का वर्णन संभव नहीं है। चरण III में तीव्र विघटन होना है फलस्वरूप 380° से पर धातु आॅक्साइड बनता है।

3. Co-**डी० सी० ए० एच० क्यू०**

टी० जी० वक्र बतलाता है कि तापीय विघटन के केवल दो चरण स्पष्ट किए जा सकते हैं। प्रथम चरण (60-200° से०) भार हानि R अर्थात् $C_{12}H_{22}N$ के संगत है। द्वितीय चरण अस्पष्ट है। तृतीय चरण में शेष आॅर्गेनिक मोइटी अलग हो जाता है तथा संकर 380 से० पर MO में बदल जाता है।

4. Mn-**डी० सी० ए० एच० क्यू**

इस संकर का तापीय विघटन बतलाता है कि प्रथम चरण में (60-180° से० के मध्य) R अर्थात् $C_{12}H_{22}N$ के संगत भार हानि होती है। द्वितीय चरण अस्पष्ट है। तृतीय चरण में 200-380°

से० पर शेष अणुओं के संगत भार हानि होती है तथा 380° से पर धातु ऑक्साइड MO प्राप्त होता है।

पूर्व विवेचन के आधार पर हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि धातु लिगैंड अनुपात 1:2 होता है। लिगैन्ड एकबेसीय, द्विदन्तुर के अनुसार आचरण करता है। उच्च चक्रण दुर्बल क्षेत्र लिगैन्ड तथा धातु आयनों के चारों ओर की ज्यामिति प्रस्तुत अनुसंधान में अष्टफलीय है। संकरों का तापीय विघटन और धातुऑक्साइड का शेष भार 1:2 धातु लिगैन्ड अनुपात की पुष्टि करता है।

अतः धातु संकरों के लिए संरचना 1 प्रस्तावित की जा सकती है।

विघटन तापों के आधार पर तापीय स्थायित्व का क्रम है–



$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$$

वह M—O बंध की सहसंयोजकता के अनुरूप है।

निर्देश

1. राइकर्ट, बी० "Die Mannich reaction" Singer Verlag, Berlin, 1959.
2. नोबुल्स, एल० डब्लू० J. Mississippi Acad. Sci. 1962, **8**, 36.
3. थामसन, बी० बी० J. Pharm. Sci. 1968, **57**, 715.
4. फामोटिनि, एम०, Synthesis 1973, **12**, 703.
5. वर्मा, आर० एस० तथा कपूर, ए०, J. Indian Chem. Soc. 1978, **55**, 716.
6. चतुर्वेदी, कमल के० तथा गोयल, एम० (कु०) J. Indian Chem. Soc. 1984, **61**, 593.
7. वही, 'रिसर्च जर्न० इन्दौर यूनिवर्सिटी,' 1984, **9** (I), 11.
8. वोगेल, ए० आई०, Quantiative Inorganic Analysis ELBS LONDON 1978.
9. आशिफ, एम०, Talanta 1968, **15**, 559.

Vijnana Parishad Anusandhan Patrika, Vol. 32. No. 2, 1989

5-फ्लोरोयूरेसिल (5-Fu) तथा इसके कुछ द्विसंयोजक धातु-संकरों के प्रतिअर्बुदीय गुण

उदय प्रयाप सिंह, (श्रीमती) रंजना घोष

तथा

अनिमेष कुमार घोष

रसायन-विभाग, विज्ञान संकाय, बनारस हिन्दू विश्वविद्यालय, वाराणसी

सारांश

5—Fu का Mn (II) एवं Zn (II) के साथ धातु संकर यौगिकों का संश्लेषण कर उनकी प्रति-अर्बुदीय सक्रियता का विभिन्न प्रत्यारोपित अर्बुदों जैसे डालटन लिम्फोमा (DL), सारकोमा—180 (S—180) तथा L929 पर पात्रे मूल्यांकन किया गया। प्राप्त परिणामों के आधार पर यह पाया गया कि Mn(II)—5 Fu तथा Zn(II)—5 Fu-पात्रे उपर्युक्त अर्बुद कोशिकाओं के साथ प्रतिअर्बुदीय गुण रखते हैं।

Abstract

Antitumor properties of some metal (II) complexes of 5-fluoro-uracil. *By* Udai P. Singh, Ranjana Ghose and Animesh K. Ghose, Department of Chemistry, Faculty of Science, Banaras Hindu University, Varanasi.

Metal complexes of 5-fluorouracil with manganese (II) and zinc (II) have been synthesised and their antitumor activity *in vitro* have been evaluated against a variety of transplanted tumors, including Dalton's Lymphoma, Sarcoma 180 and L929. The results indicate that Mn (II)-5Fu and Zn (II)-5 Fu have good *in vitro* antitumor properties against these tumor cells.

वर्तमान सकय में 5—Fu का प्रयोग मनुष्यों के कैंसरजनित रोगों को चिकित्सा में हो चुका हैं[1]। साथ ही यह जठरीय- कैंसर के इलाज में भी प्रयुक्त हो चुका है। कैंसरोत्पत्ति की कुछ प्रचलित परिकल्पनाएं इसमें संक्रमण धातु आयनों की प्रत्यक्ष अथवा परोक्ष रूप से सम्भाव्य हिस्सेदारी पर भी

ध्यान केन्द्रित करती हैं ।[2] इन तथ्यों ने लेखकों को संलग्नी 5—Fu तथा इसके धातु संकरों का डाल्टन लिम्फोमा (DL), सारकोमा—180 (S—180) तथा L929 अर्बुद कोशिकाओं पर प्रभाव जानने के लिए प्रेरित किया ।

प्रयोगात्मक

इन धातु संकरों के संश्लेषण तथा रासायनिक अभिलक्षणों से सम्बन्धित शोध-पत्र प्रकाशित हो चुका है । तात्विक विश्लेषण, ठोस अवस्था में लिए गए अवरक्त (IR) स्पेक्ट्रा, इलेक्ट्रॉनिक-स्पेक्ट्रा, कमरे के तापमान पर मापे गए चुम्बकीय मापन आदि आँकड़ों के आधार पर Mn(II) और Zn(II) के संकर यौगिकों में इन धातु-आयनों की समन्वय-संख्या (Co-ordination number) चार पाई गई ।

प्रतिअर्बुदीय-सक्रियता का मूल्यांकन

अर्बुद कोशिकाओं के निलम्बित विलयन को 2×10^6 कोशिका प्रति मिलीलीटर सांद्रता के हिसाब से एक विशेष माध्यम (ऊतक संवर्धन माध्यम TC—199 जो कि पेनसिलीन, स्ट्रेप्टोमायसिन प्रतिजैविक एवं 10% ऊष्मा निष्कृत मरे हुए बछड़े के सीरम से संपूरित है) में तैयार किया गया । 5—Fu, Mn(II)—5Fu और Zn(II)—5Fu यौगिकों की कोशिका आविषालुता (Cytotoxicity) को जानने के लिए 2×10^6 कोशिका प्रति कूप के हिसाब से एक 96 कूप वाली प्लेट (एन० यू० एन० सी० डेनमार्क) में कोशिकाओं को द्विक् रूप में डाला गया तथा परीक्षण यौगिकों को इनमें 5, 10 एवं 20 माइक्रोग्राम प्रतिमिलीलीटर की सांद्रता में मिलाकर CO_2 इन्क्युबेटर में 24 घंटे तक ऊष्मायित किया गया । 24 घंटे के ऊष्मायन के बाद अर्बुद कोशिकाओं को संतुलित लवण विलयन के साथ 3 बार धोया गया तथा कोशिका-समूहों की गुटिका को पुनः 0.2 मिली / माइक्रो क्यूरी प्रतिमिली ^{3}H थयमिडीन, ^{3}H यूरिडीन ^{3}H ल्यूक्सीन के उपर्युक्त विशेष माध्यम में निलम्बित किया गया । चार घंटे के ऊष्मायन के बाद अर्बुद कोशिकाओं को पुनः 3 बार धोया गया । तत्पश्चात् इसे 0.5% SDS से अपघटित किया गया तथा अपघट्यों की गणना (LKB) लिक्विड सिनटिलेशन काउण्टर में की गई । अर्बुद कोशिकाओं में ^{3}H थायमिडीन ^{3}H-यूरिडीन/^{3}H-ल्यूसीन के प्रतिशत निरोध की गणना निम्न-लिखित ढंग से की गई—

$$\text{प्रतिशत-निरोध} = \left[1 - \frac{\text{उपचारित अर्बुद कोशिकाओं में CPM}}{\text{अनुपचारित अर्बुद कोशिकाओं में CPM}}\right] \times 100$$

जहाँ

CPM काउन्ट प्रतिमिनट तथा SDS सोडियम डोडिसील सल्फेट ।

परिणाम एवं विवेचना

संलग्नी 5—Fu तथा इसके धातु-संकर यौगिकों का DL—, S-180 तथा L929 (एसाइट्स) कोशिकाओं के साथ प्रति-अर्बुद सक्रियता के लिए प्राणि-विज्ञान विभाग, बनारस हिन्दू विश्वविद्यालय में पात्रे परीक्षण किया गया । सारणी 1 में उद्धृत परिणाम दर्शाता है कि 5—Fu, Mn(II)—5—Fu

सारणी 1

पात्रे 5–Fu तथा इसके धातु संकर यौगिकों द्वारा अबुंद कोशिकाओं के साथ 3H–थायमिडीन, और 3H–लयुसीन के समावेशन का प्रतिशत निरोध

यौगिक	मात्रा माइक्रोग्राम मिली	डालटन लिम्फोमा			सारकोमा–180			L 929		
		^{3}H-T	^{3}H-u	^{3}H-L	^{3}H-T	^{3}H-u	^{3}H-L	^{3}H-T	^{3}H-u	^{3}H-L
5-Fu	5	42.96	47.36	—	17.86	—	—	—		
	10	36.88	48.08	—	20.11	18.33	—	—		
	20	25.01	57.80	—	—	49.93	20.13	—		
Mn (5-Fu) $(OH)_2$ H_2O	5	39.36	—	—	—	26.18	—	—		
	10	81.96	11.61	—	25.48	69.28	—	—		
	20	87.10	49.90	—	36.75	21.37	34.18	—		
Zn(5-Fu) $(pH)_2$ H_2O	5	27.21	23.67	15.75	—	—	11.99			
	10	60.62	47.56	33.67	—	59.06	—	—		
	20	86.73	47.25	—	33.28	73.78	—	—		

^{3}H-T=^{3}H — थायमिडीन

^{3}H-u=^{3}H — यूरिडीन

^{3}H-L=^{3}H — लयूसीन

तथा Zn(II)–5–Fu यौगिक डालटन लिम्फोमा, सारकोमा–180 तथा L929 कोशिकाओं के DNA में ^{3}H थायमिडीन के समावेशन का संदमन करते हैं। ये कारक DL कोशिकाओं में ^{3}H यूरीडीन ^{3}H लयूसीन एवं L929 कोशिकाओं में ^{5}H लयूसीन के समावेशन में कोई महत्वपूर्ण निरोध नहीं प्रदर्शित करते हैं जबकि 5–Fu तथा इसके दोनों संकर यौगिक S–180 कोशिकाओं में ^{3}H–लयूसीन एवं L–929 कोशिकाओं में ^{3}H यूरिडीन के समावेशन के निरोध में सार्थक योगदान करता है। इन यौगिकों की इस प्रतिअर्बुदीय क्रिया की क्रियाविधि साधारणतया ज्ञात नहीं है लेकिन उपर्युक्त अध्ययन से प्राप्त परिणामों से यह सम्भाव्य है कि ये कारक अर्बुद कोशिकाओं में DNA प्रतिकृति, RNA संश्लेषण तथा प्रोटीन-संश्लेषण में अपनी निरोधी क्रिया के कारण प्रभावकारी प्रतिअर्बुद यौगिक हो सकते हैं।

निर्देश

1 फॉक्स, जे० जे० तथा चेम्पेन, आई०, 'जर्नल आफ मेडिसिनल केमिस्ट्री' 1966, **101**, 9.

2. फुर्स्ट, इ०, ''केमिस्ट्री ऑफ किलेशन इन कैंसर'' सी० सी० थामस द्वारा सम्पादित, स्प्रिफील्ड, इलोन्वायस, यू० एस० ए० 1963.

3. सिंह, यू० पी०, घोष, आर० तथा घोष, ए० के०, 'इनआर्गेनिक किम एक्टा' 1987, **21**, 136.

प्रधान सम्पादक
स्वामी सत्य प्रकाश सरस्वती

Chief Editor
Swami Satya Prakash Saraswati

प्रबन्ध सम्पादक
डा० शिवगोपाल मिश्र,
एम०एस-सी०, डी०फिल०

Managing Editor
Dr Sheo Gopal Misra,
M. Sc.. Di Phil., F. N. A. Sc.

मूल्य
वार्षिक मूल्य : 20 रु० या 12 पौंड या 40 डालर
त्रैमासिक मूल्य ; 5 रु० या 3 पौड या 10 डालर

Rates
Annual Rs. 20 *or* 12 £ *or* $ 40
Per Vol. Rs. 5 *or* 3 £ *or* $ 10

Vijnana Parishad
Maharshi Dayanand Marg
Allahabad, 211002
India

प्रकाशक :
विज्ञान परिषद्,
महर्षि दयानन्द मार्ग,
इलाहाबाद-2

मुद्रक : प्रसाद मुद्रणालय,
7 बेली ऐवेन्यू,
इलाहाबाद